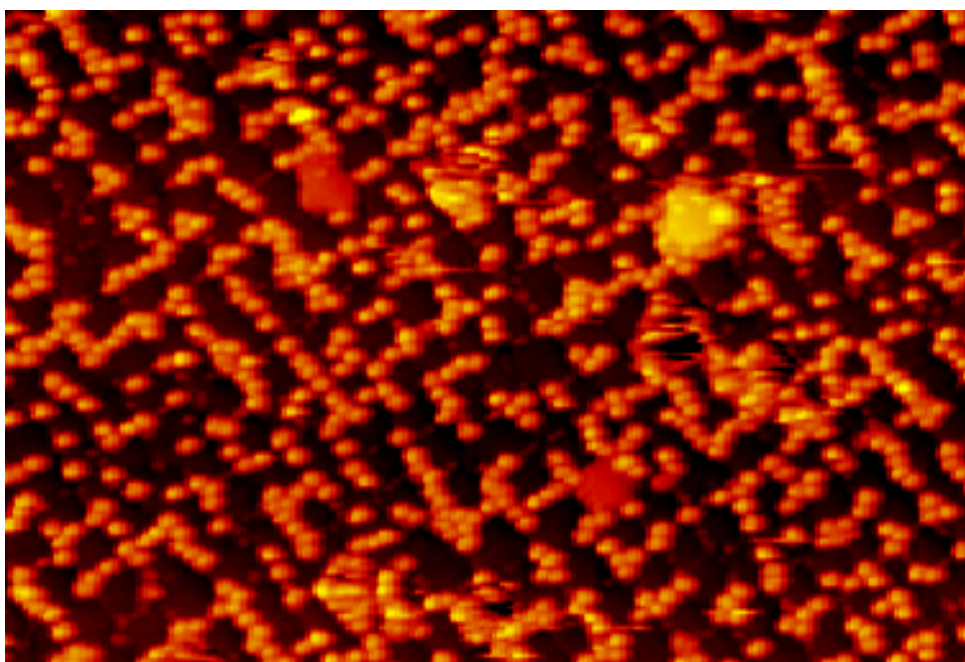
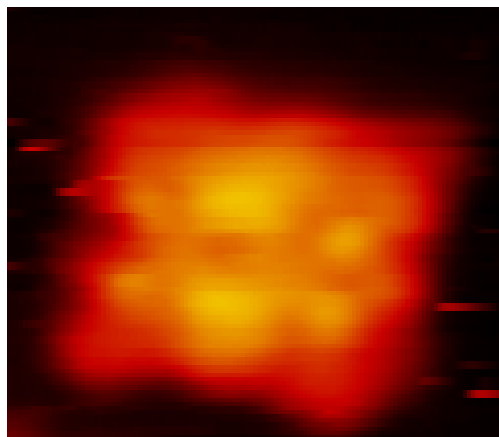
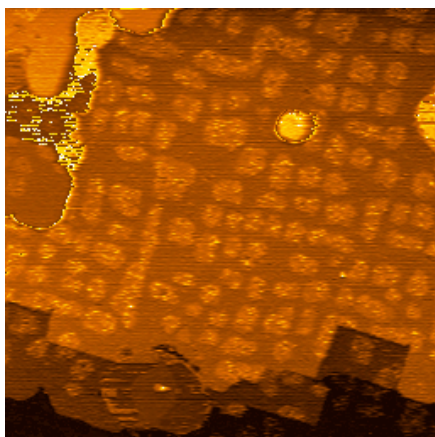


**Crecimiento, autoorganización y caracterización  
mediante STM de nanoestructuras  
inorgánicas y orgánicas**



Memoria presentada por  
David Écija Fernández  
para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas  
Dpto. de Física de la Materia Condensada  
Universidad Autónoma de Madrid  
Madrid, 2007



**Dedicada a mis padres, mi hermana y Marta.**

**Tesis dirigida por:**

**José María Gallego Vázquez y Rodolfo Miranda Soriano.**





## ÍNDICE.

<b><u>1</u></b>	<b><u>INTRODUCCIÓN.</u></b>	<b><u>3</u></b>
<b><u>2</u></b>	<b><u>TÉCNICAS EXPERIMENTALES.</u></b>	<b><u>13</u></b>
2.1	Sistema experimental.	13
2.2	Crecimiento: evaporadores y fuente de plasma de nitrógeno.	16
2.3	Difracción de electrones de baja energía: LEED.	20
2.4	La espectroscopia AUGER.	22
2.5	El microscopio de efecto túnel: STM.	26
2.6	Espectrometría de iones de baja energía (LEIS).	36
2.7	El efecto Kerr magneto-óptico de superficie: SMOKE.	38
2.8	Preparación de la muestra.	42
2.9	Métodos de simulación teóricos.	45
<b><u>3</u></b>	<b><u>CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE <math>\gamma'</math>-Fe<sub>4</sub>N.</u></b>	<b><u>49</u></b>
3.1	Introducción.	49
3.2	Sistema experimental.	49
3.3	El nitruro de hierro $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N.	50
3.4	Morfología de $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N.	52
3.5	Estructura del $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N.	66
3.6	La superficie del $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N(001).	68
3.7	Una sorpresa agradable: Nanopuntos de $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N.	87
3.8	Propiedades magnéticas de $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N.	96
3.9	Conclusiones.	107
<b><u>4</u></b>	<b><u>CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE Cu<sub>3</sub>N.</u></b>	<b><u>109</u></b>
4.1	Introducción.	109
4.2	El sistema Cu-N.	110
4.3	Sistema experimental.	113
4.4	Adsorción de N en Cu(001) y etapas iniciales del crecimiento de Cu <sub>3</sub> N.	114
4.5	Autoorganización de N en Cu (001)	124
4.6	Conclusiones	128

<b><u>5</u></b>	<b><u>AUTOORGANIZACIÓN DE PORFIRINAS EN Cu(001).</u></b>	<b><u>131</u></b>
<b>5.1</b>	<b>Introducción.</b>	<b>131</b>
<b>5.2</b>	<b>Meso-tetrakis(2,4,6-trimetil)fenil porfirina: TMP.</b>	<b>139</b>
<b>5.3</b>	<b>Crecimiento y autoorganización de porfirinas en Cu (001).</b>	<b>142</b>
<b>5.4</b>	<b>Deposición de Fe sobre porfirinas adsorbidas en Cu(001).</b>	<b>163</b>
<b>5.5</b>	<b>Autoorganización de porfirinas en N/Cu(001).</b>	<b>173</b>
<b>5.6</b>	<b>Conclusiones.</b>	<b>176</b>
<b><u>6</u></b>	<b><u>RESUMEN.</u></b>	<b><u>179</u></b>
<b><u>7</u></b>	<b><u>ANEXO I. Grupos funcionales orgánicos.</u></b>	<b><u>183</u></b>
<b><u>8</u></b>	<b><u>BIBLIOGRAFIA.</u></b>	<b><u>185</u></b>
<b><u>9</u></b>	<b><u>AGRADECIMIENTOS.</u></b>	<b><u>199</u></b>

# 1 INTRODUCCIÓN.

---

Desde los albores de la civilización, la humanidad ha soñado con entender y controlar el mundo que la rodea. A comienzos del nuevo siglo, *estamos extendiendo nuestros horizontes observatorios para abarcar tanto lo pequeño como lo grande*<sup>1</sup>. Y, precisamente, de lo pequeño trata esta tesis. Una nueva disciplina, la nanotecnología, fruto del esfuerzo y la colaboración entre la física, la química, la biología, las ciencias médicas y la ingeniería, está llamada a convertirse en la tercera revolución industrial.

El avance espectacular de la ciencia de superficies en la segunda mitad del siglo XX, a partir de la obtención de ultra-altos vacíos, ha dado lugar al desarrollo de técnicas de fabricación de materiales con una precisión espacial de hasta décimas de nanómetro; métodos de análisis con sensibilidad superficial y a la creación de una familia de microscopías que permiten obtener resolución molecular y atómica. Todo ello, unido a los avances en la simulación teórica de procesos nanoscópicos, tanto en modelado como en capacidad de cálculo, empieza a hacer posible la visión del genial físico Richard Feynman anunciada en 1959 en su conferencia *There's plenty of room at the bottom*<sup>2,3</sup>: la capacidad para controlar la realidad a escala atómica.

En este complejo y fructífero proceso de desarrollo de la nanociencia, la física, la química y la biología han seguido caminos dispares que poco a poco han terminado por confluir. Una parte de los físicos se ha centrado fundamentalmente en el estudio de las superficies cristalinas, y el crecimiento de materiales sobre las mismas, buscando obtener nuevas propiedades estructurales, mecánicas, ópticas, electrónicas y magnéticas fruto de la reducción de la dimensionalidad. Los químicos han intentado sintetizar nuevos compuestos, superando las limitaciones propias de los enlaces covalentes, haciendo uso de las interacciones intermoleculares no-covalentes (Van der Waals, puente de hidrógeno, coordinación metálica), dando lugar al nacimiento de una nueva disciplina, la química supramolecular. Los biólogos han tratado de descifrar las reacciones químicas dinámicas dentro de la célula que permiten su existencia, interacción con el entorno y reproducción.

En el camino, físicos, químicos y biólogos, en definitiva nanocientíficos, han comprobado que el mundo natural crea estructuras de tamaño creciente mediante el proceso universal conocido como *autoorganización*. Formalmente, la autoorganización

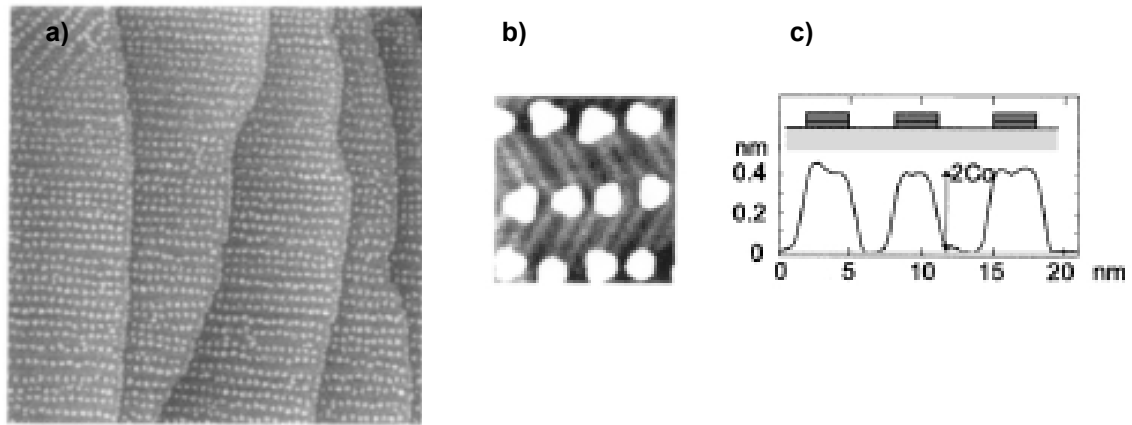
se puede definir como un proceso donde la organización interna de un sistema aumenta su complejidad sin ser guiado o controlado por fuerzas exteriores. Es el principio fundamental que genera la organización estructural en todas las escalas, desde las moléculas a las galaxias.

Dentro del fenómeno de la autoorganización, el subcampo más estudiado se centra en el *autoensamblado* de átomos y moléculas: unión de bloques de átomos o de moléculas para dar lugar a un patrón determinado. Existe un gran interés industrial por intentar crear este tipo de patrones autoorganizados en el proceso conocido como “*bottom-up*”, donde el objetivo es depositar bloques funcionales específicos, de tal forma que al encontrarse, los bloques construyen espontáneamente un patrón nanoestructurado, con el consiguiente ahorro de esfuerzo en tiempo y dinero.

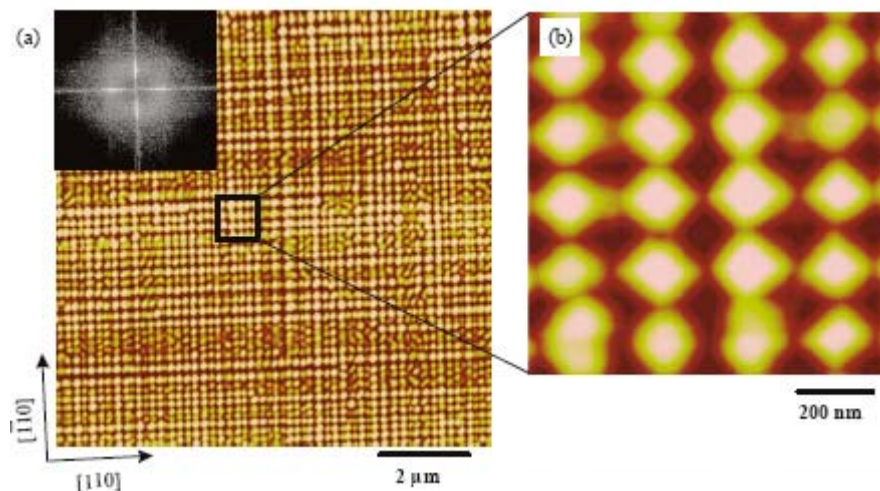
Se trata de una tecnología muy incipiente, basada en los fenómenos de crecimiento. Al depositar átomos o moléculas sobre un sustrato (en condiciones de ultra-alto vacío (“*ultra high vacuum*”, UHV), condiciones de ambiente o disolución), las estructuras nanométricas surgen como resultado de múltiples procesos atomísticos, donde el escenario de crecimiento viene gobernado por una competición entre la cinética y la termodinámica del sistema<sup>4</sup>. El principal mecanismo en dicho crecimiento es el transporte de las especies adsorbidas sobre el material (difusión). La relación entre la difusión de la especie sobre el sustrato ( $D$ ), térmicamente activada, y la tasa de deposición ( $F$ ), esto es  $D/F$ , condiciona la formación del nanopatrón. Una relación alta supone una gran difusión de las especies sobre la superficie, posibilitando que éstas tengan tiempo de explorar el potencial de la superficie y de encontrar termodinámicamente la configuración de mínima energía. Una relación baja implica que el patrón de crecimiento venga determinado esencialmente por los procesos cinéticos del sistema.

Precisamente, el control de los procesos cinéticos proporciona un método elegante de manipular la estructura y la morfología de nanoestructuras atómicas. La forma y tamaño de estas estructuras vienen determinadas por una competición entre los posibles movimientos que puede realizar un átomo sobre una superficie, cada uno con una barrera de energía propia, entre otros la difusión de los adátomos sobre terrazas, sobre escalones, a lo largo de esquinas, etc. Activando o suprimiendo determinados procesos de difusión mediante parámetros de crecimiento externos (temperatura, tasa de deposición) y eligiendo el sustrato con una simetría apropiada, se puede diseñar la

nanoestructura. Ejemplos muy significativos lo constituyen la formación de patrones de puntos magnéticos<sup>5</sup> de Co sobre Au (111) (Figura 1.1), ó el diseño de puntos cuánticos semiconductores<sup>6</sup> de SiGe sobre Si (001) (Figura 1.2).



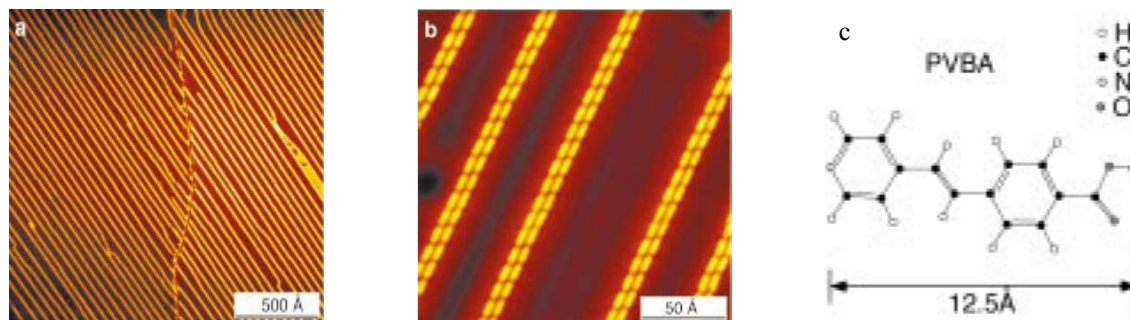
**Figura 1.1** 0,2 ML de Co/Au(111): a) Imagen de 3000Å x 3000 Å de pilares de Co de 2 átomos de alto sobre Au(111)<sup>5</sup>; b) Ampliación mostrando la posición de los pilares sobre la reconstrucción del Au(111); c) Perfil.



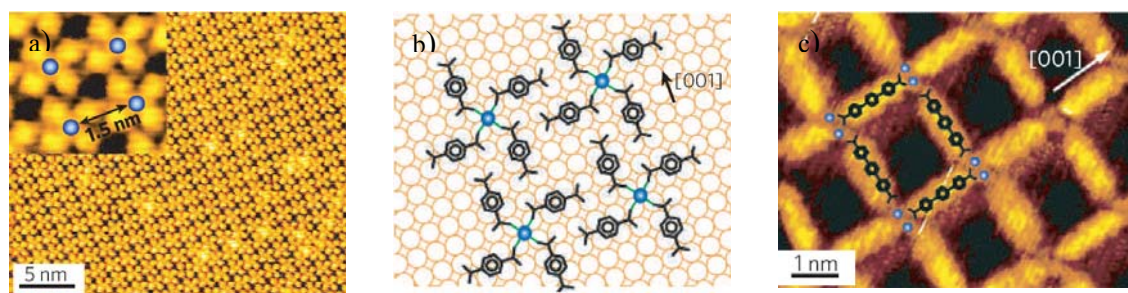
**Figura 1.2** Imágenes AFM de la morfología de 80 nm de Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> sobre la superficie de Si(001)<sup>6</sup>.

Por otra parte, el diseño de nanoestructuras supramoleculares, donde el sistema se encuentra cerca de las condiciones de equilibrio termodinámico, se basa en el control de la movilidad superficial de las moléculas, la interacción lateral intermolecular no covalente y el acoplamiento de la superficie con las moléculas. Seleccionando adecuadamente el sustrato (y las condiciones ambientales), así como sintetizando el diseño molecular para establecer un balance entre las interacciones intermoleculares y la interacción molécula-sustrato, se puede potenciar la organización supramolecular. Ejemplos representativos de esta filosofía de diseño supramolecular lo constituyen la

formación de hilos de PVBA sobre Ag(111) (Figura 1.3), donde la unión intermolecular se realiza mediante puente de hidrógeno<sup>7</sup>; y de retículas bidimensionales de complejos Fe-carboxilatos sobre Cu(001), que surgen de la interacción de coordinación metal-ligando<sup>8,9</sup>.



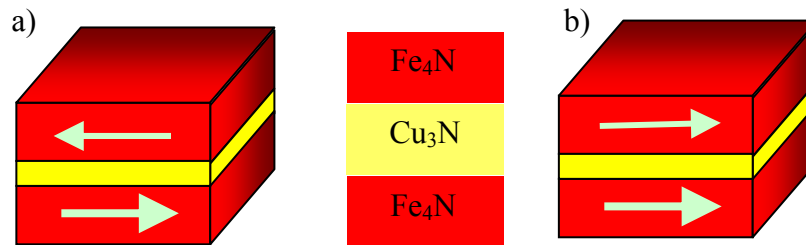
**Figura 1.3** Formación de una superestructura unidimensional de PVBA por autoensamblado mediante puente de hidrógeno sobre una superficie de Ag (111) a 300K<sup>7</sup>: a) Hilos a gran escala (500 Å); b) Resolución intramolecular de los hilos; c) Fórmula química plana del PVBA.



**Figura 1.4** Autoensamblado metalosupramolecular entre sistemas coordinados Fe-carboxilatos sobre una superficie de Cu(001): a) y b) Los complejos mononucleares  $\text{Fe}(\text{TPA})_4$  son estabilizados por las interacciones metal-ligando. El ordenamiento cuadrado (6x6) con periodicidad 15Å es mediado por el sustrato y débiles puentes de hidrógeno entre complejos<sup>8</sup>. c) Usando especies lineales terfenilos dicarboxilatos como bloques enlazantes se aumenta la longitud de la red inicial, dando lugar a redes coordinadas reticuladas bidimensionales<sup>9</sup>.

Dentro del marco de la nanotecnología, la física de superficies y la autoorganización, la contribución de esta tesis se centra en caracterizar el crecimiento de los sistemas inorgánicos de nitruros de hierro y nitruros de cobre, y del sistema orgánico de porfirinas sobre una superficie de cobre (001) en condiciones de ultra-alto vacío. Estudiamos el crecimiento desde recubrimientos por debajo de la monocapa a varias monocapas de grosor, modificando los parámetros externos del sistema con el fin de obtener patrones autoorganizados.

El objetivo inicial del estudio de los sistemas de nitruros de hierro y de cobre sobre Cu(001) parte de la propuesta de emplear ambos materiales como elementos de un dispositivo spintrónico: una unión magnética de efecto túnel epitaxial.



**Figura 1.5** Esquema de una memoria magnética epitaxial de efecto túnel mostrando: a) la configuración antiferromagnética entre electrodos; b) la configuración ferromagnética entre electrodos.

La spintrónica, también conocida como magnetoelectrónica, es una de las ramas de la nanotecnología que últimamente más éxito está teniendo. La electrónica tradicional se basa en el aprovechamiento de los fenómenos estáticos y dinámicos asociados a la carga eléctrica de los electrones. En la spintrónica se pretende ir un paso más allá, diseñando dispositivos que sean capaces de hacer uso del spin del electrón. El descubrimiento de dos fenómenos spintrónicos a temperatura ambiente (temperatura razonable para el funcionamiento de dispositivos físicos), a saber, el efecto de magnetorresistencia gigante (“giant magnetoresistance”, GMR) en 1988 y el efecto de magnetorresistencia túnel (“tunnel magnetoresistance”, TMR) en 1995, ha aumentado las expectativas y, en consecuencia, los presupuestos dedicados al estudio y diseño de dispositivos magnetoelectrónicos. Dispositivos basados en los fenómenos electrónicos de spin se han llevado a la práctica rápidamente, lanzándose al mercado sensores magnéticos y cabezas lectoras de disco duro basados en el efecto GMR en 1994 y en 1997, respectivamente; así como memorias magnéticas de acceso aleatorio (“magnetoresistive random access memory”, MRAM) basadas en el efecto TMR en 1996.

La spintrónica surge de la dependencia de la conducción electrónica según el spin en metales ferromagnéticos. En particular, el efecto de magnetorresistencia túnel se observa en uniones túnel magnéticas (“magnetic tunnel junction”, MTJ) formadas por dos materiales ferromagnéticos separados por una barrera aislante. La capa aislante es tan delgada (de unos pocos Å) que los electrones pueden atravesarla por efecto túnel si

se aplica un voltaje entre los dos electrodos metálicos. La propiedad esencial de las MTJ es que la corriente túnel depende de la orientación relativa de las magnetizaciones de las dos capas ferromagnéticas (paralela o antiparalela), que puede ser cambiada aplicando un campo magnético externo. Históricamente el fenómeno de TMR se conoce desde los experimentos de Julliere hace 30 años<sup>10</sup>, aunque ha habido que esperar hasta la década de los 90 para obtener valores de TMR lo suficientemente altos<sup>11, 12</sup>. El efecto TMR depende tanto de la calidad estructural de la unión magnética de efecto túnel<sup>13</sup>, como de la elección de la propia barrera túnel. Las MTJ convencionales se basan en una barrera túnel amorfa de óxido de aluminio, que exhiben una magnetorresistencia máxima de 70% a temperatura ambiente<sup>14</sup>. Valores de magnetorresistencia muy elevados se han obtenido teórica y experimentalmente en el sistema epitaxial Fe/MgO/Fe<sup>15-17</sup>, debido al efecto del transporte electrónico coherente a través de la barrera epitaxial, llegando a valores máximos de 180% a temperatura ambiente<sup>17</sup>. En el sistema que actualmente ostenta el record (CoFeB/MgO/CoFeB, MR = 355 % a temperatura ambiente)<sup>18</sup>, se está haciendo un gran esfuerzo en intentar mejorar la orientación cristalina entre electrodos y barrera, con el fin de aumentar los valores de la magnetorresistencia. Por tanto, la experiencia y la teoría previa hacen esperar valores prometedores de TMR en una unión magnética de efecto túnel totalmente epitaxial.

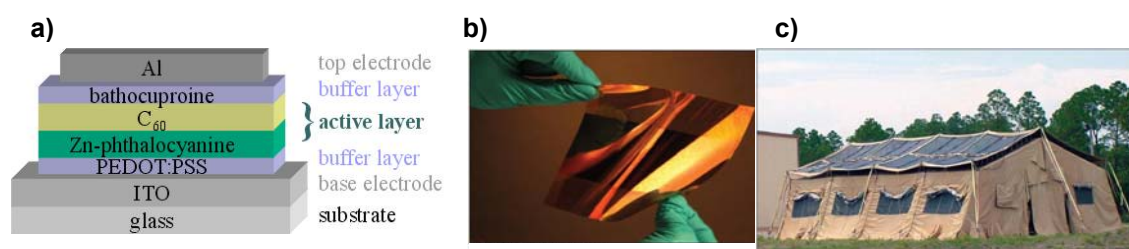
En particular, recientemente se ha propuesto el crecimiento epitaxial de una unión magnética de efecto túnel formada por dos capas de nitruro de hierro, separadas por un aislante de nitruro de cobre:  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N/Cu<sub>3</sub>N/  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sup>19</sup>. Dicho aislante (Cu<sub>3</sub>N) presenta un parámetro de red muy similar al del nitruro de hierro ( $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N), por lo que el crecimiento epitaxial sería en principio posible. Aún más, la combinación de compuestos de nitruro presenta la ventaja de crear interfaces abruptas, libres de interdifusión. Una última ventaja residiría en el propio consumo energético de la memoria, dado que el Cu<sub>3</sub>N tiene un gap de 1,65 eV, mucho menor que los aislantes típicos empleados en otras memorias (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO...).

Y es en este punto, partiendo de unos estudios iniciales del crecimiento de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N sobre Cu(100)<sup>20, 21</sup>, realizados en colaboración con el grupo del profesor Dirk Boerma, donde comienza la tesis. En particular, nos vamos a centrar en el análisis del crecimiento de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N sobre Cu(001), de N y de Cu<sub>3</sub>N sobre Cu(001); así como en las estructuras autoensambladas que se puedan producir en estos sistemas. A tal respecto, hay que destacar que, unido al evidente interés tecnológico del proyecto de

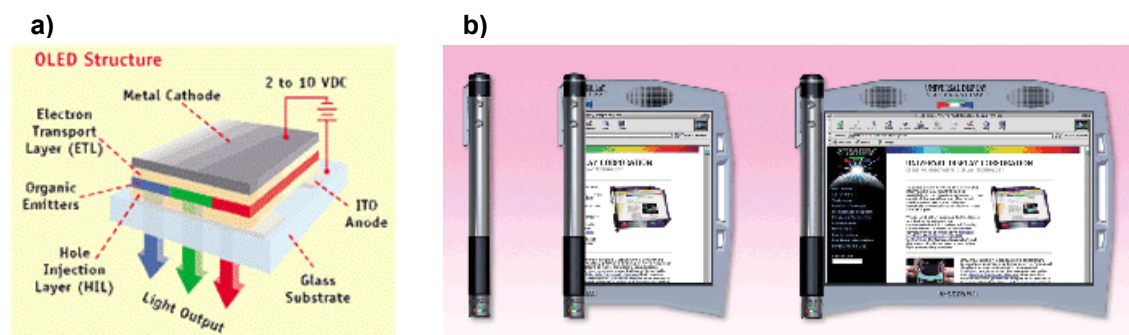


investigación, existe una profunda inquietud científica en estudiar sistemas epitaxiales donde intervienen más de un adsorbato simultáneamente. En particular, poco se ofrece en la literatura actual sobre sistemas donde se evapora un gas y un metal sobre otro metal. Determinar los mecanismos que intervienen en el proceso de crecimiento va a permitir que aumentemos nuestro conocimiento sobre el complejo mundo de la física de superficies.

Por otra parte, aprovechando la experiencia acumulada sobre la superficie de Cu(001) y los enlaces Cu-N, hemos estudiado el sistema de porfirinas sobre Cu(001). La importancia de las porfirinas en el campo biológico y tecnológico es incuestionable. Forman parte de la hemoglobina, centro aceptor del oxígeno en los glóbulos rojos<sup>22</sup>. Asimismo, son ópticamente activas en el visible<sup>22</sup> y electrónicamente donadores<sup>23-25</sup>, por lo que se han propuesto como bloques funcionales de futuros dispositivos nanoelectrónicos (células solares orgánicas<sup>26, 27</sup>, diodos emisores de luz orgánicos<sup>28</sup>,...).



**Figura 1.6** a) Esquema de un prototipo de célula solar orgánica; b-c) Aplicación como fuente de energía en campamento.



**Figura 1.7** a) Esquema de un diodo emisor de luz orgánico (OLED); b) Aplicación en fotografía digital.

Nuestro estudio se enmarca dentro de un proyecto multidisciplinar cuyo objetivo es estudiar un sistema modelo formado por una capa auto-ensamblada de moléculas diseñadas para desarrollar una actividad química, a imitación de centros activos enzimáticos u otros catalizadores de origen biológico. El problema elegido se refiere a cómo la configuración molecular afecta a la reactividad de la molécula, en particular a su afinidad por el oxígeno. El sistema elegido pertenece a la familia de las porfirinas<sup>22</sup>, cuyos derivados se encuentran presentes en gran cantidad de moléculas biológicamente importantes, como la hemoglobina, la mioglobina o la clorofila<sup>29, 30</sup>. Éstas constituyen una familia de moléculas cuadradas con cuatro anillos pirrólicos cuyos nitrógenos suelen estar coordinados a un átomo metálico que ocupa el hueco central. Este centro metálico es de gran importancia en la actividad química de las metalo-enzimas y proteínas de transporte de oxígeno. El ejemplo más conocido es el de la **hemoglobina**<sup>31</sup>, donde un átomo de Fe ocupa el hueco central de las porfirinas.

La hemoglobina regula su afinidad hacia el oxígeno mediante un mecanismo muy sofisticado. Cuando una molécula de hemoglobina pasa por tejidos ricos en oxígeno (como los pulmones), se produce un cambio conformacional en la proteína, que resulta en un desplazamiento del átomo de Fe con respecto al centro de la porfirina, lo que hace que la molécula se encuentre bajo tensión. Dicha tensión se relaja añadiendo una molécula de oxígeno, lo que fuerza al átomo de Fe a moverse de vuelta hacia el centro de la porfirina. Mediante un proceso opuesto, inducido por otro cambio en la estructura de la proteína, se cede el oxígeno a los tejidos pobres en éste. En resumen, la afinidad de la porfirina hacia el oxígeno se regula cambiando la distancia entre el Fe y el plano de la porfirina.

El proyecto pretende modelizar este proceso en ultra-alto vacío mediante porfirinas sencillas depositadas en superficies metálicas. Varios ejemplos muestran que, en ausencia de grupos reactivos, las moléculas poliaromáticas planas se adsorben planas sobre superficie metálicas<sup>32-36</sup>. El alejamiento de la superficie y la consiguiente tensión sobre la molécula, que simularía la acción alostérica de la proteína (cambio conformacional de la macromolécula debida a una adsorción en un sitio específico), se obtendría mediante “patas” de longitud variable añadidas al anillo de la porfirina. Si la superficie funciona como un ligando al átomo de Fe, la reactividad de las moléculas de porfirinas hacia el oxígeno debería cambiar órdenes de magnitud al variar la distancia Fe-superficie.

Una serie de problemas deben ser estudiados con particular detalle. En primer lugar, es deseable que las moléculas se **auto-organicen en estructuras altamente ordenadas** para, de esa manera, maximizar el número de centros metálicos por unidad de área y permitir el uso de técnicas estructurales de difracción para caracterizar la distancia Fe-superficie. Con tal fin, la autoorganización molecular, en el presente trabajo hemos centrado nuestra atención en el derivado porfirínico *meso-tetrakis(2,4,6-trimetil)fenil porfirina*, sintetizado por el grupo del profesor A. Echavarren en el Instituto de Química de Tarragona. El buen comportamiento del microscopio de efecto túnel (“scanning tunneling microscope”, STM) en condiciones de UHV sobre otros derivados porfirínicos<sup>32, 36-38</sup>, así como la versatilidad durante la síntesis para modificar los grupos externos de la molécula, hacen de ella una excelente candidata como bloque funcional de prueba para el diseño variado de estructuras supramoleculares biomiméticas autoorganizadas.

Estructuralmente la tesis se divide en seis capítulos.

El desarrollo de la misma se inicia en el capítulo 2 con una descripción de las técnicas experimentales empleadas en el laboratorio de crecimiento (epitaxia de haces moleculares (“molecular beam epitaxy”, MBE), fuente de plasma, difracción de electrones lentos (“low energy electron diffraction”, LEED), espectroscopía de electrones Auger (“Auger electron spectroscopy”, AES), STM) y en el laboratorio de análisis magnético (“surface magneto-optical Kerr effect”, SMOKE) del Laboratorio de Superficies de la Universidad Autónoma de Madrid (LASUAM), así como una breve introducción a la técnica de scattering de iones de baja energía (“low energy ion scattering”, LEIS) cuyos medidas son resultado de una colaboración con el grupo del profesor Dirk Boerma en la universidad de Gröningen. También se describe en detalle la fuente de plasma empleada para depositar nitrógeno atómico durante el crecimiento de los nitruros de hierro y de cobre.

En el capítulo 3 se pasa a estudiar el crecimiento de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N sobre Cu(001) para películas que varían de décimas a cientos de monocapas de espesor. Se presta especial atención a la terminación superficial del material, proponiendo un nuevo mecanismo responsable de la reconstrucción p4gm(2x2) que presenta el material cuando hay un exceso de N en la superficie. Asimismo, en condiciones muy lentas de crecimientos se observa, para recubrimientos menores a la monocapa, la formación de nanoestructuras autoorganizadas. A continuación se procede a caracterizar magnéticamente, a

temperatura ambiente, las películas de nitruro de Fe mediante SMOKE, descubriendo una coexistencia de anisotropías magnética (uniaxial + biaxial) cuya influencia en los mecanismos de inversión de la imanación se consigue explicar teóricamente aplicando el modelo de Stoner-Wolfhart.

Una vez crecido y caracterizado el  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, en el capítulo 4 se procede a estudiar la adsorción de N atómico en Cu(001), así como el crecimiento de películas delgadas de Cu<sub>3</sub>N sobre Cu(001). Finalmente, se nanoestructura la superficie de cobre mediante la formación de un patrón de islas cuadradas de nitrógeno empleando un método nuevo de deposición de nitrógeno: la fuente de plasma.

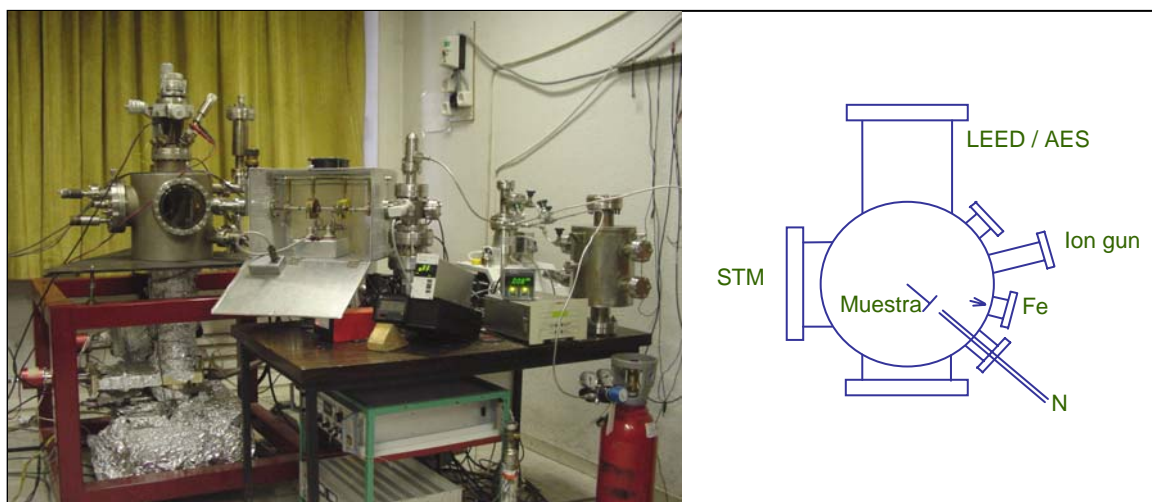
Por último, en el capítulo 5 se centra la atención en el diseño de patrones de moléculas sobre Cu(001), empleando como molécula de partida el derivado porfirínico *meso-tetrakis(2,4,6-trimetil)fenil porfirina*. Para recubrimientos cercanos a la monocapa se observa la formación de una red cuadrada de moléculas, donde el origen del autoensamblado se debe a las fuerzas. Una vez caracterizado el crecimiento de las porfirinas sobre Cu(001), se depositan las moléculas sobre la superficie nanoestructurada Cu(001)c(2x2)/N, consiguiéndose crear una retícula de hilos moleculares.

De este modo, la tesis muestra la potencia del grupo de Física de Superficies de la Universidad Autónoma de Madrid, dirigido por el catedrático Rodolfo Miranda, para crecer y observar mediante STM y en condiciones de UHV sistemas inorgánicos y orgánicos, así como la capacidad para modificar las condiciones del crecimiento en aras de diseñar patrones autoensamblados. En particular, la tesis se ha realizado en el laboratorio TIREMISU ("Time-Resolved Microscopy of Surfaces"), dirigido en la actualidad por los doctores José María Gallego y Roberto Otero.

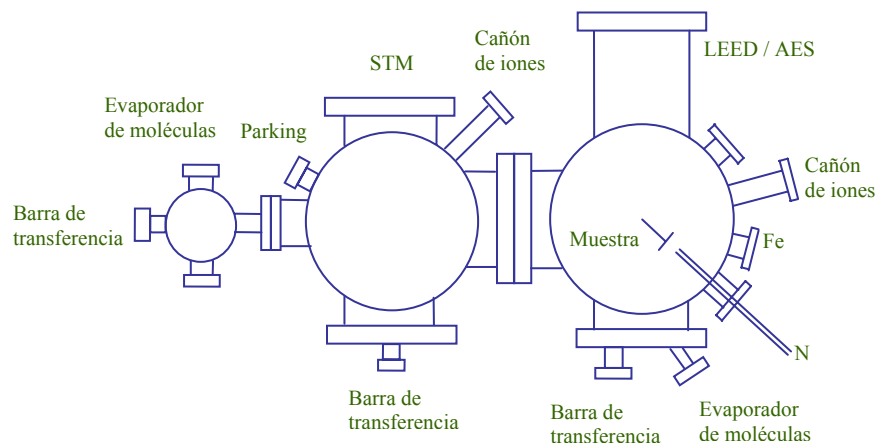
## 2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

### 2.1 Sistema experimental.

En la realización de la tesis doctoral se ha partido de un sistema de ultra-alto vacío (UHV) ya existente<sup>39</sup>, formado por una campana de acero inoxidable construida en los talleres de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM). En dicha campana están instaladas como técnicas de medidas: un medidor de presión, un espectrómetro de masas, una óptica de LEED/Auger y un microscopio de efecto túnel de fabricación propia<sup>39</sup>. Para el crecimiento de muestras se dispone de un evaporador de hierro, un evaporador de cobre y una fuente de plasma, ampliamente descritos en el apartado 2.3.

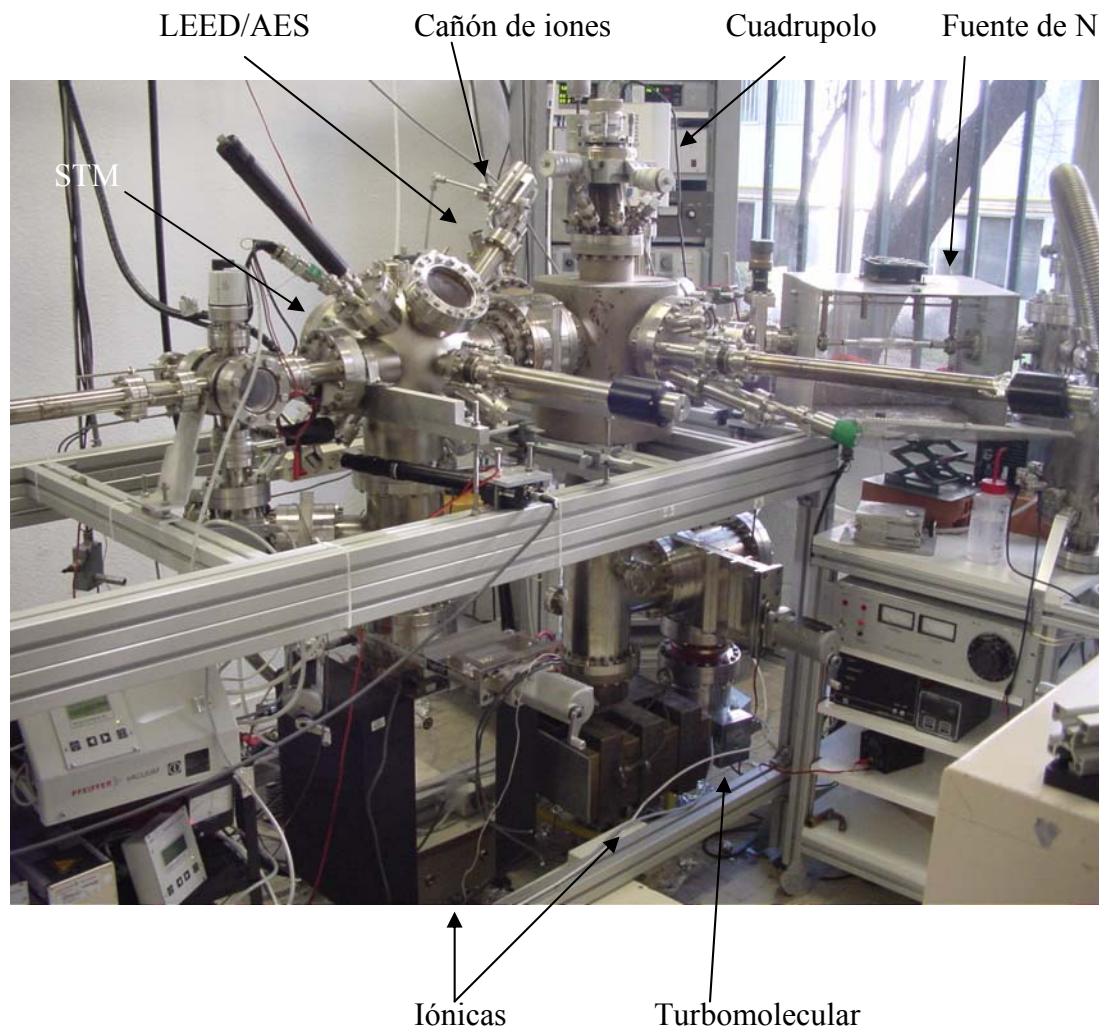


**Figura 2.1.** Fotografía y esquema del sistema de UHV inicial.



**Figura 2.2.** Esquema del sistema de UHV actual.

Partiendo de dicha campana y de la adquisición de un microscopio comercial STM de la casa Specs (véase apartado 2.7), se ha implementado un sistema de UHV completamente nuevo. Estructuralmente el sistema nuevo se divide en tres campanas: la campana de introducción de muestras, la campana del STM y la campana del LEED/Auger.



**Figura 2.3. Fotografía del sistema de UHV actual.**

#### La campana de introducción de muestras.

Construida en los talleres Segainvex de la U. A. M. dispone de una barra de transferencia, que permite trasladar la muestra hacia la campana de análisis STM. Se bombea gracias a un sistema bomba de diafragma - bomba turbomolecular, midiendo la presión mediante un sensor de rango completo.

*La campana de análisis túnel.*

Se trata de una campana comercial, de la casa Specs, donde se ubica el microscopio STM, un cañón de iones y un aparcamiento donde se pueden almacenar hasta cinco muestras. Gracias a una barra de transferencia auxiliar, se puede mover la muestra desde la barra de transferencia principal al aparcamiento, o bien al STM. En el aparcamiento es posible calentar la muestra por bombardeo electrónico, así como limpiar la muestra por bombardeo iónico. La campana se bombea mediante una bomba iónica tipo triodo (270 l/s), una bomba de sublimación de titanio y un sistema de bombeo turbomolecular-rotatoria. Lateralmente, la campana STM se conecta con la campana de preparación. Por último, el registro de la presión interior se realiza gracias a un sensor de cátodo caliente de tipo Bayard-Alpert.

*La campana de preparación y análisis LEED/Auger.*

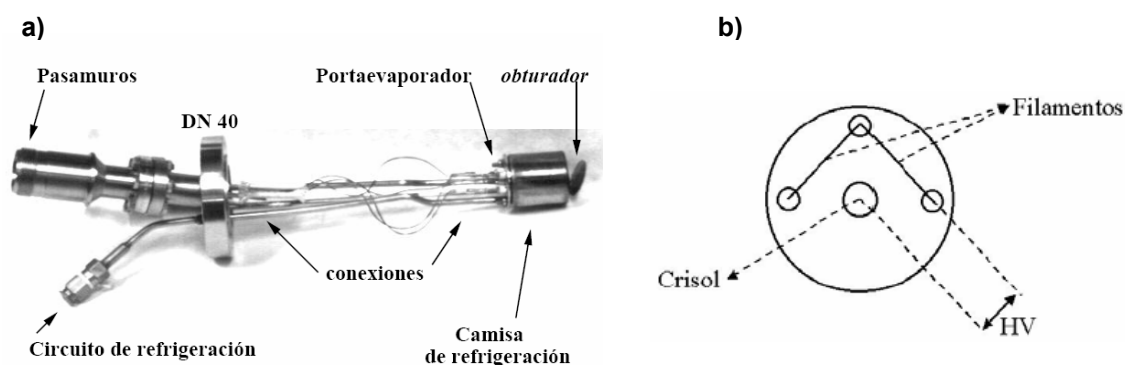
Es la campana original del primer sistema comentada anteriormente. Se ha desmontado el microscopio STM de diseño propio, aprovechando la brida liberada para conectar esta campana con la nueva campana STM. Para el movimiento de la muestra dentro de la campana entre las técnicas de preparación y de análisis se cuenta con un manipulador de alta precisión con posibilidad de movimiento en las direcciones x, y, z, giro en  $\theta$  e inclinación en torno a la vertical. Asimismo porta un filamento para el calentamiento de la muestra por bombardeo electrónico, y con una conexión de termopar (cromel-alumel) para la medida de la temperatura. La transferencia entre la barra de transferencia principal y el manipulador se realiza mediante una barra auxiliar. Por último, toda la campana se bombea mediante un sistema turbomolecular-rotatoria. La presión interior se mide mediante un sensor de cátodo caliente Bayard-Alpert.

La fabricación del sistema en acero inoxidable y bridas con cierre por junta de cobre permiten su horneado por medio de cintas de caldeo a una temperatura típica de 125°C. Gracias a un termopar y un sistema de control de temperatura, se asegura que la temperatura del STM no sobrepase los 150° C. Tras un tiempo típico de 24-48 horas a esas temperaturas, al enfriarse la campana se alcanza una presión residual en el rango de  $10^{-10}$  mbar. Sólo a esas presiones se hace del orden de horas el tiempo que tardan las superficies de trabajo (cobre limpio, nitrato de hierro, nitrato de cobre) en recubrirse por una monocapa de moléculas adsorbidas procedentes del gas residual<sup>40</sup>.

## 2.2 Crecimiento: evaporadores y fuente de plasma de nitrógeno.

En el crecimiento de nitruros de hierro (y de cobre) ha sido necesario depositar sobre el sustrato átomos de hierro (o de cobre) y de nitrógeno simultáneamente.

Para la deposición de los átomos metálicos se dispone de evaporadores desarrollados en el LASUAM y cuyo principio de funcionamiento se basa en el calentamiento por bombardeo electrónico. Los evaporadores están formados por un cuerpo de acero hueco en cuyo interior se sitúa un crisol que contiene una barra de material a evaporar y una pieza que sostiene dos filamentos según se indica en la Figura 2.4. El principio de calentamiento se basa en hacer pasar una corriente (2 a 4 A) por uno de los filamentos y, al mismo tiempo, establecer un alto voltaje ( $\sim 1$  kV) entre el filamento y el crisol. De este modo, los electrones emitidos por el filamento al calentarse debido al efecto termiónico, serán acelerados hacia el crisol, chocando contra éste y, en consecuencia, calentándolo. Se consigue así sublimar el material depositado en el interior del crisol, generalmente con tasas de evaporación comprendidas entre 0,05 y 3 ML/min. Por último, todo el bloque del cilindro de acero se fija a una tubería metálica hueca por donde circula agua para refrigerar el sistema e impedir que se calienten las zonas alejadas del crisol, manteniendo en todo momento la presión en el rango de trabajo de  $10^{-9}$ - $10^{-10}$  mbar.



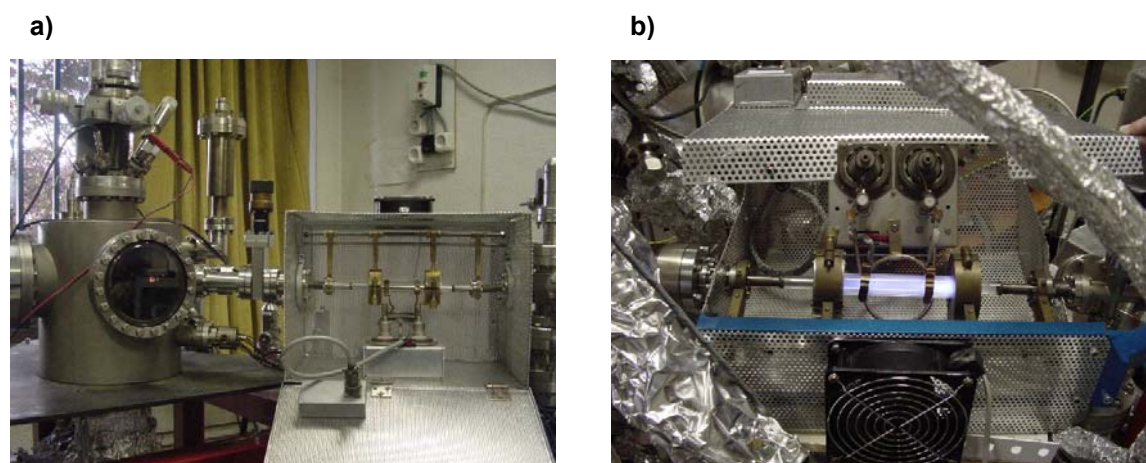
**Figura 2.4.** (a) Fotografía y (b) esquema de un evaporador de bombardeo electrónico.

Para la deposición de moléculas se hace uso de un evaporador comercial Createc, que se compone de un crisol rodeado por un filamento en bobina por donde circula la corriente eléctrica. Dispone de un controlador PID (Proporcional Integral Derivativo) que permite mantener automáticamente una temperatura constante. A la

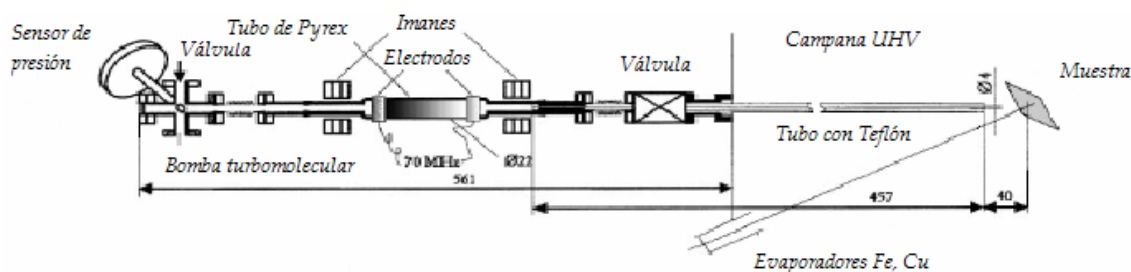


hora de depositar las porfirinas, o cualquier otra molécula, tras consultar en la bibliografía las temperaturas de evaporación, se suele intentar evaporar a unos 50° C por debajo de la referencia. A continuación se observa la superficie con el STM y si se detectan moléculas, se deja desgasificando el evaporador a esa temperatura toda una noche. En sucesivos experimentos se va aumentando la temperatura hasta lograr el ritmo de evaporación deseado. Siempre hay que vigilar con rigor la temperatura, dado que un exceso de calentamiento puede romper los enlaces de las moléculas.

Como fuente de nitrógeno atómico para el crecimiento de los nitruros, se ha empleado la fuente de plasma por radiofrecuencia (RF) diseñada por el equipo del Profesor Dirk Boerma<sup>19, 41</sup> e implementada en los laboratorios de la Universidad Autónoma de Madrid (Figura 2.5).



**Figura 2.5.** Fotografías de la fuente de RF de N atómico: a) Conectada a la campana de UHV; b) Formando el plasma de nitrógeno atómico.



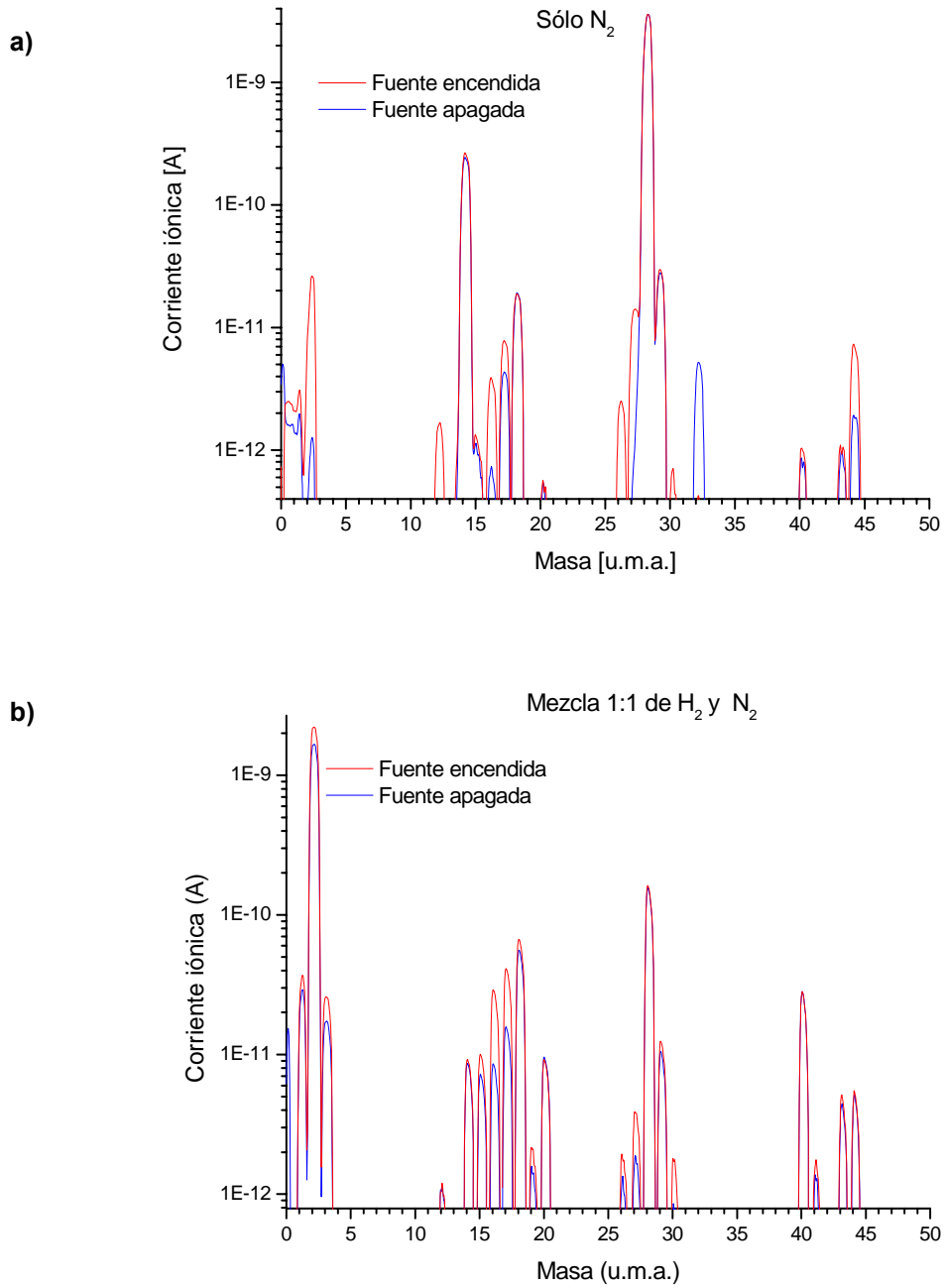
**Figura 2.6.** Esquema de la fuente de radiofrecuencia de nitrógeno atómico.

Existen numerosas formas de romper la molécula de nitrógeno y obtener el N atómico. El principio básico de disociación consiste en aportar energía a la molécula para que ésta se excite y termine por disociarse. Dicha energía puede provenir de un

calentamiento por rayo láser<sup>42</sup> o bien por el contacto del gas de moléculas de nitrógeno con un filamento a elevadas temperaturas<sup>43</sup>. En particular, en el caso que nos ocupa, se ha partido de la amplia experiencia del grupo de Dirk Boerma en la física de plasmas, diseñando una fuente de nitrógeno atómico que se basa en la creación de un plasma por medio de una excitación electromagnética de radiofrecuencia que rompe la molécula de nitrógeno. Tal y como se indica en la Figura 2.6, el gas molecular se introduce desde la campana de almacenamiento hacia un tubo de pirex, donde se está aplicando una radiofrecuencia de 70 Mhz con una potencia de 60 W. En los extremos del tubo se sitúan dos imanes que crean un campo magnético en la dirección tubular. El campo electromagnético alterno proveniente de la radiofrecuencia acelera los electrones de un lado a otro, que describen trayectorias elípticas en presencia del campo permanente de los imanes. Dichos electrones golpean la molécula de N<sub>2</sub>, excitándola y, eventualmente, produciendo su disociación. Las presiones de trabajo típicas una vez creado el plasma varían entre 10<sup>-3</sup>-10<sup>-1</sup> mbar en el interior del tubo de pirex y entre 10<sup>-7</sup>-10<sup>-6</sup> mbar en el interior de la campana de crecimiento. Precisamente, gracias a dicho gradiente, y a la presencia de un tubito de teflón concéntrico al de Pirex que se desplaza en el interior del mismo y que queda a una distancia entre 2 y 4 cm. de la muestra, se consigue dirigir el plasma de nitrógeno hacia la campana de crecimiento. Cabe señalar que la formación del plasma viene acompañada por un efecto de fosforescencia, brillando con luz violeta o azul, en función de la mezcla empleada.

En concreto, para el crecimiento de nitruros de hierro se empleó una mezcla 1:1 de nitrógeno e hidrógeno; mientras que para el crecimiento de nitruros de cobre se usó nitrógeno molecular puro. La presencia de hidrógeno parece favorecer la formación del nitruro de hierro sobre el sustrato de cobre; mientras que no parece jugar ningún papel en el caso de los nitruros de Cu<sup>21</sup>. De este modo, se logra crear un plasma complejo donde se encuentran electrones, moléculas de N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub>, H y átomos de N, principalmente. Incluso hemos apreciado la formación de amoníaco desprotonado debido a la reacción entre el nitrógeno atómico y el hidrógeno. Cuantitativamente, mediante la espectroscopía de masas (Figura 2.7), hemos detectado que la fuente de plasma, tanto en la mezcla 1:1 de N<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub>, como para el N<sub>2</sub> puro, incrementa muy poco el pico de N atómico (14), en torno a un 2%, resultado que coincide con simulaciones teóricas previas<sup>44</sup>. No obstante, aumenta notablemente la formación de NH<sup>+</sup>, NH<sup>+2</sup> y NH<sub>3</sub>, que probablemente sean también adsorbidos en la superficie del

Cu(001), traducándose en un aporte neto de N, tras la desorción del hidrógeno. El resultado neto es un haz de nitrógeno atómico suficiente que permite crecer los nitruros de hierro y de cobre.



**Figura 2.7.** Espectro de masas de la campana de UHV: a) Suministro de N<sub>2</sub>, P=1x10<sup>-1</sup>mbar: b) Suministro de mezcla 1:1 de N<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub>, P=1x10<sup>-2</sup>mbar.

## 2.3 Difracción de electrones de baja energía: LEED.

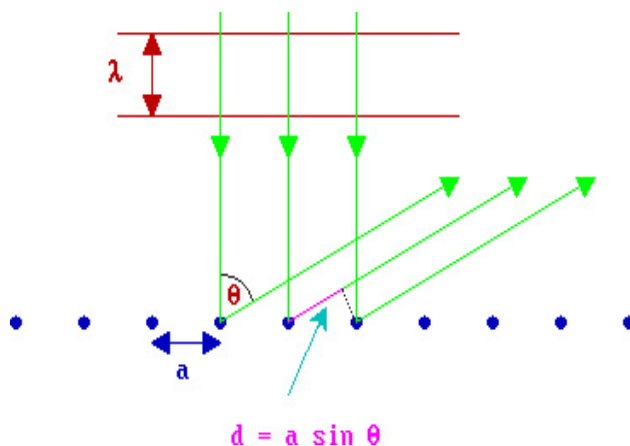
### 2.3.1 Fundamentos de la técnica experimental.

La difracción de electrones de baja energía constituye una técnica básica en todo laboratorio de superficies para determinar el tamaño y la simetría de la celda unidad de las distintas superficies. Incluso, mediante cálculos dinámicos donde se simula el sistema a estudiar y se compara con la difracción experimental (técnica LEED IV), se pueden llegar a determinar las posiciones atómicas dentro de la celda unidad.

La relación entre la energía y el momento para los electrones libres da una dependencia de la longitud de onda De Broglie con la energía:

$$\lambda_e (\text{\AA}) = \frac{12,3}{(E(\text{eV}))^{\frac{1}{2}}},$$

por lo que los electrones de energía entre 50-1000eV tienen longitudes de onda del orden de 1 Å y, por tanto, pueden ser difractados por el ordenamiento atómico de un sólido, donde típicamente los espaciados interatómicos en las superficies se encuentran entre 2 y 3 Å.

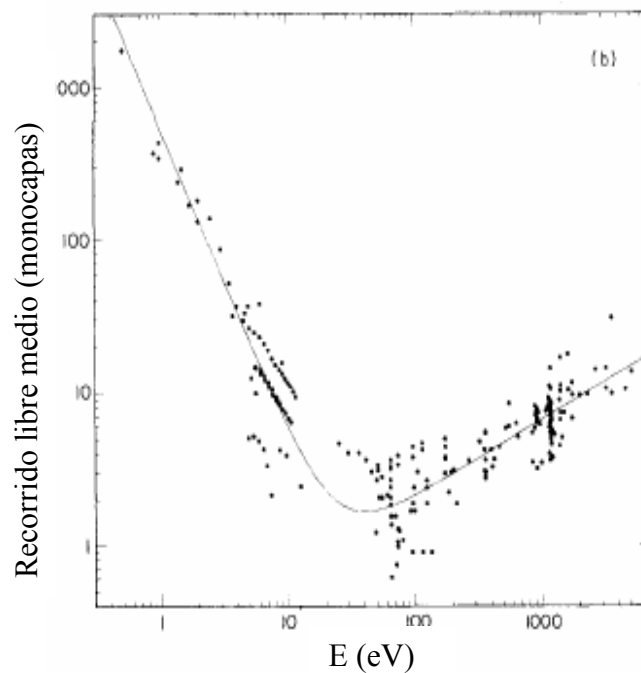


**Figura 2.8.** Difracción de una onda de longitud  $\lambda$  por parte de una superficie de átomos perfectamente ordenada, con parámetro de red  $a$ .

Si lanzamos un haz de electrones de esta energía contra una superficie cristalina (Figura 2.8), ésta va a actuar como una red de difracción para la onda incidente, de manera que en la onda reflejada van a aparecer direcciones donde se produce interferencia constructiva y máximos en la función de onda, y direcciones con interferencia destructiva y nodos en la función de onda. Si la periodicidad atómica de la superficie es  $a$ , la diferencia de camino recorrido por dos rayos provenientes de átomos adyacentes es  $d = a \sin \theta$ , siendo  $\theta$  el ángulo entre la dirección de incidencia y la de

reflexión. Los máximos de difracción aparecerán en aquellas direcciones  $\theta_n$  que satisfagan  $a \sin \theta_n = n\lambda$ , siendo  $\lambda$  la longitud de onda de los electrones.

Por otra parte en el rango de energías utilizado los electrones presentan en el sólido los mínimos recorridos libres medios (Figura 2.9). Por tanto, los electrones detectados en el exterior sólo pueden provenir de las regiones exteriores del sólido (típicamente de las primeras capas: 2-3 ML), por lo que la técnica LEED presenta una *sensibilidad superficial* muy acusada.



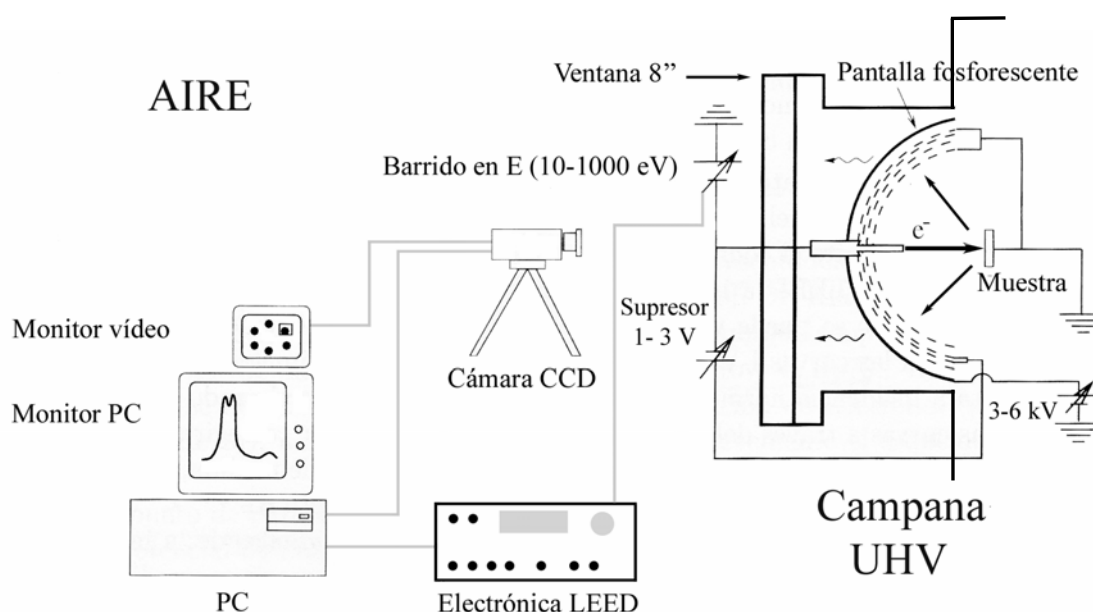
**Figura 2.9.** Recorrido libre medio de los electrones en el sólido en función de su energía. Los puntos representan datos experimentales medidos para diferentes sistemas y la línea continua el mejor ajuste cuadrático<sup>45</sup>.

Del estudio del patrón de difracción y en función de la sensibilidad superficial antes comentada, se puede determinar la calidad del ordenamiento cristalino de las superficies y obtener el tamaño y la simetría de la celda unidad de la estructura a estudiar.

### 2.3.2 Instrumentación.

El dispositivo LEED estándar<sup>46</sup> se basa en un cañón que produce un haz de electrones monocromático (con una dispersión de pocas eV) con una energía variable entre 0-1000 eV, y un sistema para detectar los electrones difractados, típicamente una pantalla fosforescente (Figura 2.10). Los electrones inciden sobre la muestra, son

difractados y, a continuación, chocan contra la pantalla, produciendo un destello de luz. Para evitar las colisiones inelásticas se suele interponer entre los electrones que llegan y la pantalla un sistema de tres rejillas. Se establece un voltaje de frenado entre las dos primeras rejillas, de valor cercano al voltaje de aceleración de los electrones incidentes. De este modo se descarta cualquier electrón que no haya sido dispersado elásticamente, que podría enturbiar el patrón de difracción que se está obteniendo. A continuación, se aceleran los electrones entre las dos últimas rejillas para que impacten con suficiente energía sobre la pantalla, produciendo el destello fosforescente.



**Figura 2.10.** Esquema de funcionamiento de la técnica de LEED. Se comparte la instrumentación en el interior de la campana para la óptica LEED y la espectroscopía AUGER.

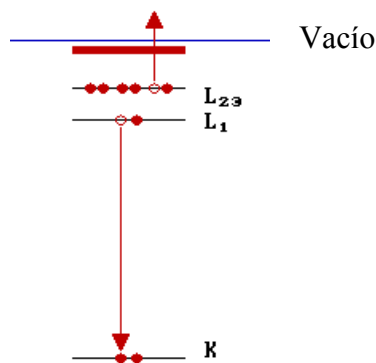
## 2.4 La espectroscopía AUGER.

### 2.4.1 Fundamentos de la técnica experimental.

Durante el presente trabajo, se ha empleado la espectroscopía de electrones Auger para controlar la limpieza de las superficies, para calibrar los espesores de las películas depositadas, y para obtener información básica sobre los modos de crecimiento.

La espectroscopía Auger se basa en una desexcitación electrónica no radiativa (Figura 2.11). Un electrón abandona la muestra al sufrir una excitación, dejando vacante

un hueco en un nivel profundo. A continuación un electrón secundario rellena dicho hueco y transfiere la diferencia de energía entre su nivel de origen y el hueco a un tercer electrón en otro nivel energético. Éste escapa del átomo con una energía cinética determinada por las energías de ligadura de los tres niveles energéticos involucrados. Dado que los niveles energéticos dependen de la naturaleza química de cada átomo, el análisis en energía de los electrones emitidos por una superficie ofrece información sobre las especies químicas presentes. Por otra parte, puesto que a la energía cinética de los  $e^-$  Auger (30-1500 eV) los recorridos libre medios de los electrones son del orden de monocapas, el análisis AES ofrece información de las regiones superficiales de las muestras.



**Figura 2.11.** Desexcitación Auger. Un electrón cae desde un nivel alto  $L_1$  para llenar un hueco en la capa K, y la energía liberada en el proceso es transferida a un segundo electrón de la capa  $L_{23}$ .

La espectroscopía Auger se ha usado de forma rutinaria para controlar la limpieza de las superficies. Típicamente después de los ciclos de bombardeo iónico de Argon y de calentamiento al rojo, se procedía a tomar el espectro Auger de la muestra. Los contaminantes habituales y que procuramos eliminar a base de limpieza, son el oxígeno y el carbono (270 eV). El oxígeno da lugar a la formación de óxidos y reconstrucciones que alteran notablemente la limpieza de nuestra superficie.

Por otra parte, el estudio de las intensidades de las transiciones Auger en función del tiempo (o del recubrimiento), permite obtener información sobre el recubrimiento del adsorbato sobre la muestra y, asimismo, sobre el modo de crecimiento<sup>47</sup>.

En particular, en el tipo de crecimiento más sencillo de identificar con la técnica Auger, el crecimiento capa a capa, al representar la evolución de las intensidades Auger del sustrato y del adsorbato frente al tiempo de evaporación la señal del sustrato se atenúa mientras que la del depósito crece hasta un valor límite de saturación. La intensidad de la señal Auger del sustrato recubierto por  $n$  capas de adsorbato viene dada por:

$$I_S(n) = I_S^\infty \cdot e^{-\frac{n}{\lambda_S \cdot \cos \theta}} = I_S^\infty \cdot \alpha_S^n \quad (\text{ec.2.4.1})$$

donde  $I_S^\infty$  es la intensidad de la señal Auger de una muestra volúmica de sustrato limpio;  $\lambda_S$  es el recorrido libre medio de los electrones de la transición Auger del sustrato;  $\cos \theta$  es el ángulo de salida de los electrones que llegan al detector (en promedio 0,8 , dado que la muestra se encuentra perpendicular al detector);  $\alpha_S$  es el coeficiente de transmisión de los electrones Auger del sustrato sobre 1 monocapa de adsorbato (representa la atenuación de la señal Auger del sustrato cuando hay 1 ML de material depositado). La intensidad de la señal Auger de n capas de adsorbato sobre el sustrato corresponde a:

$$I_A(n) = I_A^\infty \cdot (1 - e^{-\frac{n}{\lambda_A \cdot \cos \theta}}) = I_A^\infty \cdot (1 - \alpha_A^n) \quad (\text{ec.2.4.2})$$

donde  $I_A^\infty$  es la intensidad de la señal Auger de una muestra volúmica de adsorbato;  $\lambda_A$  es el recorrido libre medio de los electrones de la transición Auger del adsorbato;  $\alpha_A$  es el coeficiente de transmisión de los electrones Auger del adsorbato sobre 1 monocapa de adsorbato.

De las ecuaciones anteriores surge una nueva relación entre las intensidades Auger del sustrato y el adsorbato dada por:

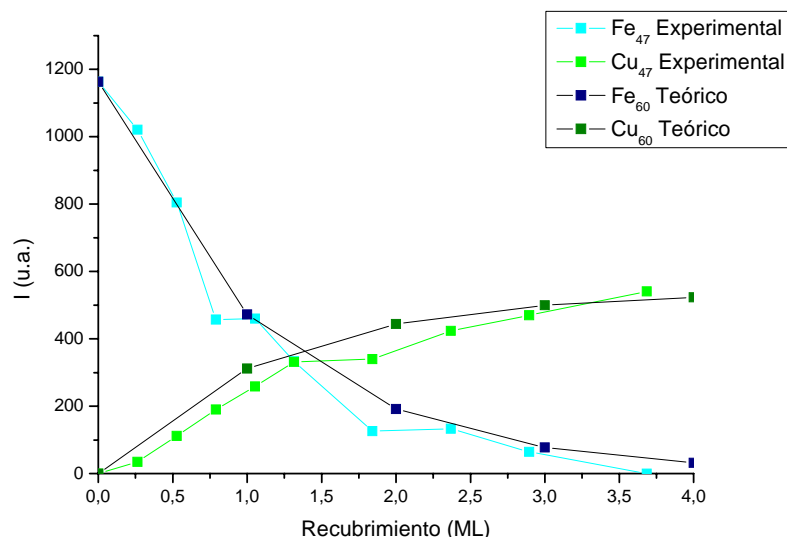
$$\frac{I_S}{I_A} = \frac{I_S^\infty}{I_A^\infty} \cdot \frac{\alpha_S^n}{1 - \alpha_A^n} = S \cdot \frac{\alpha_S^n}{1 - \alpha_A^n} \quad (\text{ec. 2.4.3})$$

donde el coeficiente S representa el cociente entre las señales Auger de muestras volúmicas de sustrato y de adsorbato. A partir de esta relación se puede determinar el recubrimiento n, una vez obtenido S, y siempre que se conozcan los coeficientes de transmisión  $\alpha$ , que se pueden obtener a partir de la curva universal de recorridos libres medios. En particular, en nuestros experimentos medimos  $I_S^\infty$  e  $I_A^\infty$  de muestras volúmicas de cobre y hierro respectivamente. A continuación, conocidos los coeficientes de transmisión  $\alpha$ , calculamos la expresión 2.4.3 en función del número de monocapas. Posteriormente, bastará con medir las intensidades  $I_S$  e  $I_A$  para obtener el recubrimiento n.

Por otra parte, si el crecimiento del adsorbato procede según el modo capa a capa, las gráficas de intensidad de la señal Auger frente al recubrimiento estarán formadas por tramos rectos que unen entre sí los puntos que corresponden a recubrimientos de números enteros de monocapas (n), cuyos valores vienen dados por las ecuaciones 2.4.1 y 2.4.2. En este caso, los coeficientes de transmisión  $\alpha$  pueden



determinarse directamente, pues el llenado de las diferentes monocapas se detecta como el cambio de pendiente en las curvas Auger, siempre que dicho crecimiento sea más o menos ideal. Dicho procedimiento se ha seguido para calibrar los evaporadores de hierro y de cobre.



**Figura 2.12.** Calibración de un evaporador de Cu. En azul y verde claro se muestra la evolución experimental de las intensidades de Fe<sub>47</sub> y Cu<sub>60</sub> en función del recubrimiento, al evaporar cobre sobre un sustrato de hierro crecido en Cu(001). En azul y verde oscuro se representan los ajustes teóricos aplicando las ecuaciones 2.4.1 y 2.4.2, tomando  $\alpha(\text{Fe}_{47}) = 0,406$  y  $\alpha(\text{Cu}_{60}) = 0,423$  obtenidos de la curva universal.

En la Figura 2.12 se muestra la calibración del evaporador de cobre, donde se depositó cobre sobre hierro, hasta lograr cubrir la señal Auger del hierro. El primer cambio de pendiente se toma como el depósito de 1 ML de cobre sobre hierro. Conocido el tiempo, calibramos de este modo la tasa de deposición de cobre, en unidades de ML/min. La figura muestra también la curva teórica obtenida tomando los valores de  $\alpha$  de la curva universal. Puede verse que el acuerdo es bastante aceptable.

### 2.4.2 Instrumentación.

En la práctica, la espectroscopía Auger se ha realizado empleando la óptica de LEED funcionando como espectrómetro de campo retardante. El cañón de electrones produce un haz de electrones de energía  $V_0 = 3 \text{ KeV}$ , que excitan a la muestra, emitiendo ésta electrones según una distribución de energía  $N(E)$ . Dichos electrones se dirigen hacia el detector, pero antes deben pasar por la rejilla de la óptica, donde se

aplica una rampa variable de potencial negativo  $V_r$ . De este modo, la rejilla pasa a funcionar como un filtro de pasa alto, registrándose una corriente  $I \sim \int_{eV_r}^{\infty} N(E)dE$ .

En la práctica las transiciones de electrones Auger aparecen como pequeños picos sobre una gran señal de fondo procedente de electrones secundarios y otros electrones dispersados inelásticamente. Para diferenciar aún más los picos Auger en el espectro resulta conveniente medir y representar  $\frac{dN(E)}{dE}$ . Ello se logra instrumentalmente superponiendo al potencial de rampa una pequeña señal sinusoidal de frecuencia  $f \approx 5\text{kHz}$ . La señal de la corriente de electrones que recibe el detector se conecta a un lock-in, que toma como señal de referencia la frecuencia de 5kHz del generador de funciones. Gracias a ello, se amplifica en el lock-in la componente de frecuencia  $2f$  de la corriente de llegada del detector, que matemáticamente es proporcional a  $\frac{d^2I(E)}{d^2E} = \frac{dN(E)}{dE}$ , y se transmite al ordenador de medida. Finalmente el software toma y representa  $\frac{dN(E)}{dE}$  frente a la energía en la pantalla del ordenador, posibilitando el almacenamiento de los datos.

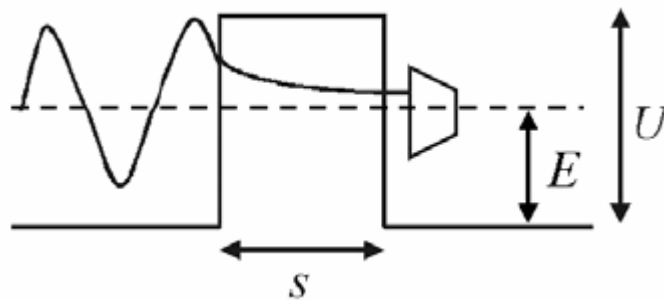
## **2.5 El microscopio de efecto túnel: STM.**

El invento del microscopio de efecto túnel (STM) en 1982<sup>48</sup> ha permitido observar y modificar las superficies a escala atómica. El STM es único por las enormes funcionalidades que ofrece. Permite variar el rango de observación desde décimas de nanómetro a varias micras; es una técnica no destructiva; presenta sensibilidad química; puede funcionar en diferentes medios (vacío, aire, líquidos...) y abordar el estudio de numerosas superficies conductoras y semiconductoras; y, actualmente, permite tomar imágenes con la suficiente rapidez como para elaborar vídeos y estudiar fenómenos dinámicos. Asimismo, gracias a la interacción entre punta y muestra, permite mover átomos y moléculas de la superficie a voluntad<sup>49</sup>. En definitiva, gracias a esta gran versatilidad en la observación de las superficies a escala atómica, **el STM se ha convertido en la piedra angular de la nanotecnología.**

### 2.5.1 Fundamentos de la técnica experimental.

Desde la invención de los primeros microscopios ópticos, el campo de la microscopía ha ido avanzando progresivamente en el aumento de la resolución de observación. Ahora bien, la técnica que ha venido a revolucionar el campo y que ha posibilitado alcanzar resoluciones antes inimaginables, ha sido la microscopía basada en el efecto cuántico del túnel<sup>50, 51</sup>.

El efecto túnel es uno de los fenómenos más sorprendentes de la mecánica cuántica donde se aprecia con claridad la naturaleza ondulatoria de los electrones. Según este efecto cualquier onda o partícula con energía  $E$  es capaz de atravesar con cierta probabilidad una pequeña barrera de potencial de energía  $U > E$ . La Figura 2.13 muestra gráficamente el fenómeno en el caso unidimensional. La onda se trasmite a través de la barrera, sufriendo un amortiguamiento, y penetrando en la barrera una distancia  $l = \frac{1}{k} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(U - E)}}$ . Por tanto, si la barrera presenta una anchura ( $s$ ) menor a la longitud de penetración ( $l$ ), existirá una probabilidad no nula de detectar al electrón al otro lado de la barrera.



**Figura 2.13.** Esquema del efecto túnel en 1D, para una barrera de altura  $U-E$  y de anchura  $s$ .

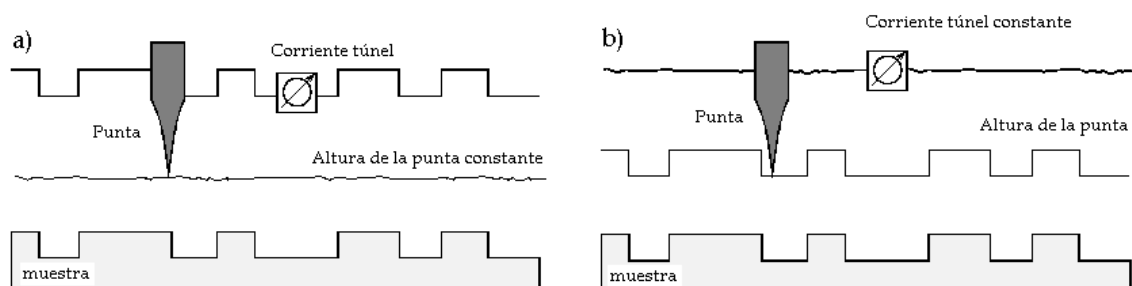
El microscopio de efecto túnel se basa en desplazar una punta metálica sobre una superficie y registrar, gracias al efecto túnel, la corriente que circula entre la punta y la muestra (que deberá ser conductora o semiconductor con pequeño gap). Como posteriormente veremos, en las circunstancias típicas de medida, dicha corriente  $I$  varía un orden de magnitud por ángstrom de distancia de la punta a la muestra, de ahí la extraordinaria resolución vertical del STM<sup>52</sup>. Ahora bien, para que el efecto túnel comience a sentirse es preciso acercar mucho la punta a la muestra (o viceversa), del

orden de ángstroms. Desde los albores de la mecánica cuántica (en los años veinte), ha habido que esperar casi sesenta años para disponer de una tecnología que permitiera mover los objetos con una precisión en el entorno de los ángstroms. Dicha tecnología la constituyen las cerámicas piezoeléctricas, unos materiales que son capaces de alargarse o encogerse décimas de ángstrom (según la geometría de trabajo) al ser sometidos a un potencial de unos pocos voltios<sup>52</sup>. El mecanismo de unión de la punta a los piezoeléctricos y la geometría de éstos, determina en gran medida la tecnología propia del microscopio (véase apartado de instrumentación). Por otra parte, para favorecer la probabilidad túnel y controlar la dirección de la corriente, se aplica un voltaje ( $V_{BIAS}$ ) entre punta y muestra.

Una vez que la muestra se ha acercado lo suficiente a la punta, a la hora de medir la corriente túnel se distinguen dos modos de funcionamiento del STM: a) el modo de altura constante, y b) el modo topográfico o de corriente constante (Figura 2.14):

i.- En el *modo de altura constante* la punta recorre la muestra, registrando la corriente y manteniendo la distancia de la punta a la muestra (altura) constante. Lógicamente si la superficie es muy rugosa se corre el riesgo de estrellar la punta contra la muestra y obtener medidas poco fiables.

ii.- En el *modo topográfico (corriente constante)*, se introduce un circuito de control de realimentación. Se establece una corriente túnel que se desea mantener constante ( $I_0$ ). A continuación la sonda (punta) se desplaza por la muestra midiendo la corriente túnel ( $I$ ). Si la corriente  $I$  difiere del valor fijado  $I_0$ , la electrónica de control envía un voltaje  $V_z$  a los piezoeléctricos para acercar o alejar la punta. Durante cada medida, la punta recorre una cuadrícula xy, obteniéndose al final una retícula de valores  $V_z$ , que constituyen la imagen “topográfica”.



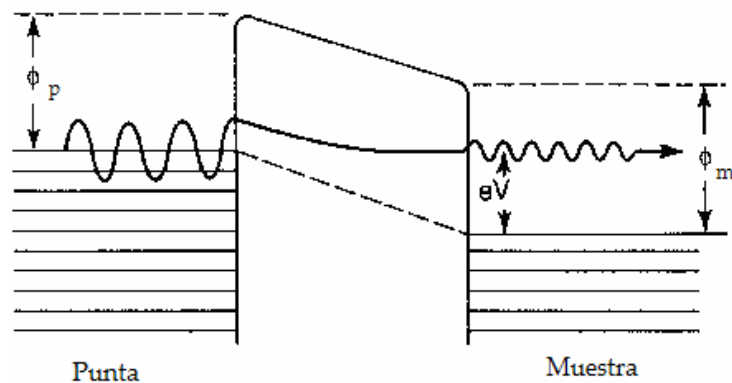
**Figura 2.14.** Modo de funcionamiento del STM: a) Altura constante; b) Corriente constante.

Una primera aproximación a la interpretación de la corriente túnel es la teoría de Tersoff y Hamman<sup>53</sup>, que deriva del modelo de transporte de Bardeen<sup>54</sup> en uniones metal-óxido-metal. La Figura 2.15 muestra el diagrama energético de un proceso de transporte túnel en una dimensión. Los electrones están confinados por pozos de potencial de profundidades iguales a las respectivas funciones de trabajo  $\phi_m$  y  $\phi_p$ , respecto al nivel de Fermi. Suponiendo que los electrones que contribuyen al túnel sufren un proceso de transporte fundamentalmente elástico, al acercar la punta a la muestra una distancia  $z$  suficientemente pequeña (del orden de pocos Å) y aplicar una diferencia de potencial  $V$  en la punta, se establece una corriente túnel  $I$  que es proporcional a:

$$I \sim \int_0^{eV} \rho_p(E) \rho_m(E - eV) e^{-2z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{\phi_m + \phi_p - eV}{2} - E \right)}} dE,$$

donde  $\rho_p$  y  $\rho_m$  representan la densidad de estados de energía de la punta y la muestra respectivamente;  $\phi_p$  y  $\phi_m$  corresponden a la función de trabajo de la punta y la muestra respectivamente. Esta expresión muestra las dos características principales del STM:

- La corriente túnel decae exponencialmente con la separación  $z$  entre la punta y la muestra; por lo que en condiciones típicas de trabajo (con funciones de trabajo del entorno de pocos eV), la corriente túnel cae un orden de magnitud por cada Å que se aleja la punta de la muestra. Por tanto, cualquier variación en la topografía de la superficie, tendrá un cambio sustancial en nuestras medidas de la corriente túnel y será claramente apreciable.
- La corriente túnel depende fuertemente de la función de trabajo, que es una constante del material. Debido a ello, es sensible a la estructura electrónica y, por tanto, a las propiedades del material.



**Figura 2.15.** Diagrama energético del proceso túnel 1D.

Una mejora a la expresión anterior consiste en ampliarla al ámbito tridimensional, permitir una forma más realista de la barrera túnel y, asimismo, incluir la distribución en temperatura de Fermi-Dirac  $f(E)$  de los electrones en diferentes estados. Finalmente queda una expresión para la corriente túnel dada por:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \iint_{\mu, \nu} d\mathbf{k}_\mu d\mathbf{k}_\nu \rho_{punta}(\mathbf{k}_\mu) \rho_{muestra}(\mathbf{k}_\nu) [f(E_\mu) - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu - eV)$$

donde  $\mu$  y  $\nu$  corresponden a los estados electrónicos de la punta y la muestra, con momentos  $\mathbf{k}_\mu$  y  $\mathbf{k}_\nu$  respectivamente; las densidades de estado vienen dadas por  $\rho_{punta}(\mathbf{k}_\mu)$  y  $\rho_{muestra}(\mathbf{k}_\nu)$ ; y, por último,  $M_{\mu\nu}$  corresponde a la matriz de transmisión entre los estados de la punta y la superficie. A priori, la distribución de Fermi-Dirac limita el rango de energías relevantes para el túnel al intervalo que va desde  $E_F$  a  $E_F - eV_{bias}$ , donde existan estados vacíos en la muestra que se correspondan con estados ocupados en la punta. Asimismo, la ecuación anterior refleja que la estructura electrónica y atómica de la punta y la muestra juegan un papel equivalente en el STM. La fórmula es simétrica en cuanto a ambas. El STM ofrece, por tanto, una convolución de la punta y la superficie a analizar. No obstante, hay situaciones donde un lado domina al formar la imagen topográfica. Un ejemplo muy significativo y deseado sucede cuando una punta es lo suficientemente afilada como para que un solo átomo participe en la imagen. Asimismo, otro ejemplo muy significativo se presenta en la adsorción de moléculas en superficies metálicas. Dado que la variación de la densidad de estados en energía de la punta es muy suave, frente a las propiedades electrónicas más variables en energía de la molécula adsorbida, la información obtenida proviene principalmente de la muestra.

### 2.5.2 Contraste molecular.

La interpretación de imágenes de moléculas sobre superficies obtenidas mediante STM no es sencilla ni directa<sup>55</sup>. Es un fenómeno complejo donde la estructura electrónica (y topográfica) de la muestra, las moléculas y la punta, así como las condiciones experimentales de medida, entran en juego. Por ello, es necesario recurrir frecuentemente a simulaciones teóricas de la imagen túnel para comprender los resultados.

Por tanto, al depositar una o varias moléculas sobre una superficie, generalmente no es posible relacionar directamente los bultos y formas de la imagen túnel con la conformación molecular esperada. Además, normalmente tampoco es factible identificar la naturaleza de los átomos implicados, ni su altura absoluta sobre la superficie. Por otra parte, en relación a la superficie, no está claro, a priori, la influencia en la imagen de la naturaleza del sustrato, ni de los sitios de adsorción, ni de las posibles reconstrucciones inducidas por el adsorbato. En definitiva, el microscopio mide la corriente túnel que se ve perturbada por la interacción mutua de la muestra, el adsorbato y la punta.

Los mecanismos de transferencia de la corriente túnel entre la muestra y la punta aún no son bien comprendidos. Se han propuesto varios mecanismos de contraste molecular que se aplican a resultados experimentales particulares y que se podrían agrupar en tres grandes grupos: (1) efecto túnel desde el sustrato conductor; (2) efecto túnel resonante; y (3) efecto túnel desde los orbitales moleculares de los adsorbatos.

- En el primer mecanismo<sup>56</sup>, propuesto para hidrocarburos saturados y sus derivados, se propone que el momento dipolar de las moléculas orgánicas podría reducir la altura de la barrera de sustratos tales como el grafito. Como resultado, la función de trabajo de la superficie del sustrato se vería periódicamente modificada por los adsorbatos y dependería de la posición, dando lugar al contraste en la imagen túnel.

- El segundo mecanismo supone que la presión entre la punta y la muestra es lo suficientemente grande ( $\sim$ GPa) como para alterar las posiciones de los orbitales moleculares de los adsorbatos e inducir túnel por resonancia<sup>57</sup>. En este modelo, la molécula fisisorbida se representa como un pozo de potencial entre la punta y el sustrato que, como tal, contiene niveles discretos de orbitales moleculares del adsorbato que son desplazados en energía frente a los orbitales moleculares de las moléculas aisladas. Como consecuencia, la probabilidad túnel se incrementa dramáticamente cuando el electrón que proviene de la muestra (ó punta) posee la misma energía que uno de los estados ligados del pozo debido al efecto de la resonancia túnel<sup>58</sup>.

- El tercer mecanismo propone que la imagen túnel refleja la densidad electrónica de los orbitales moleculares de los adsorbatos<sup>59</sup>. La contribución de cada orbital molecular a la corriente túnel depende de su distancia energética respecto al nivel de Fermi y de la fuerza con la que interacciona con la muestra y la punta. En la mayoría de las ocasiones el adsorbato contribuye con más de un orbital atómico, por lo

que la imagen túnel no representa un orbital molecular aislado. No obstante, algunas veces la diferencia entre los orbitales moleculares puede ser lo suficientemente grande como para que el STM sea capaz de describir individualmente un orbital<sup>60</sup>.

Por otra parte, un número importante de factores interviene en determinar la resolución de una molécula en una determinada superficie, destacando<sup>61, 62</sup>:

- La contribución de la estructura electrónica del adsorbato en la imagen túnel. Si la imagen STM es dominada por los estados electrónicos del adsorbato, la imagen molecular puede ser más fácilmente interpretada que si la imagen STM es dominada por la estructura electrónica del sustrato con pequeñas modificaciones inducidas por el sustrato. En general, las medidas túnel de moléculas adsorbidas en superficies han resultado factibles cuando la contribución del adsorbato a la función de onda es  $>10\%$ . Las resoluciones intramoleculares suelen requerir una mayor contribución  $\sim 30-50\%$ <sup>63</sup>.

- Las características propias del sustrato, tales como la limpieza y la rugosidad, afectan sobre cómo de fácilmente se pueden distinguir los adsorbatos moleculares de la superficie<sup>64</sup>. Asimismo la estructura electrónica del sistema adsorbato-muestra-punta varía en función del tipo del sitio de adsorción<sup>65</sup>.

- El tamaño, la geometría y la composición química de la punta puede afectar a las imágenes<sup>66</sup>. Además hay que tener en cuenta que la punta puede desplazar a las moléculas bajo ciertas condiciones de medida<sup>67</sup>.

- Parámetros túnel: Durante el proceso de medida hay que elegir cuidadosamente los valores del voltaje y de la corriente túnel, dado que en todo momento se busca evitar el movimiento de la molécula.

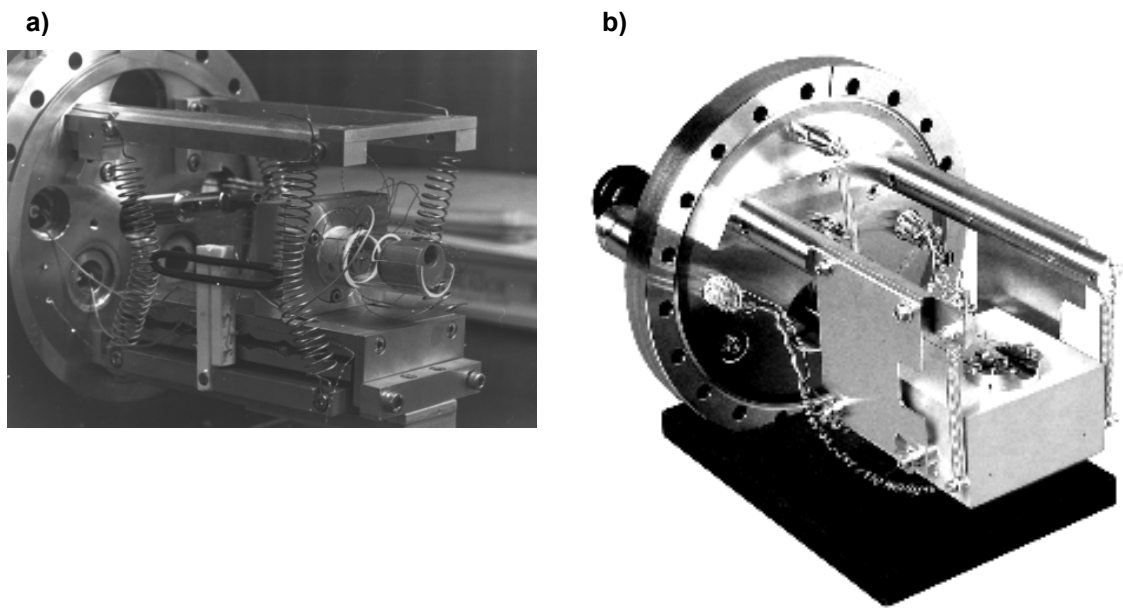
- Difusión molecular: Precisamente la rotación o difusión moleculares determinan si es posible medir con alta resolución. Se suele enfriar el sustrato (en nuestro caso a  $-120^\circ\text{C}$ ), así como variar el recubrimiento, buscando en todo momento la máxima resolución.

Aún con todas estas dificultades y variables, tal y como hemos visto en la introducción, el STM ha cosechado un gran éxito visualizando moléculas individuales en superficies, incluso con resolución intramolecular.

### **2.5.3 Instrumentación.**

Durante la realización de la tesis se han empleado dos microscopios de efecto túnel generacionalmente distintos.





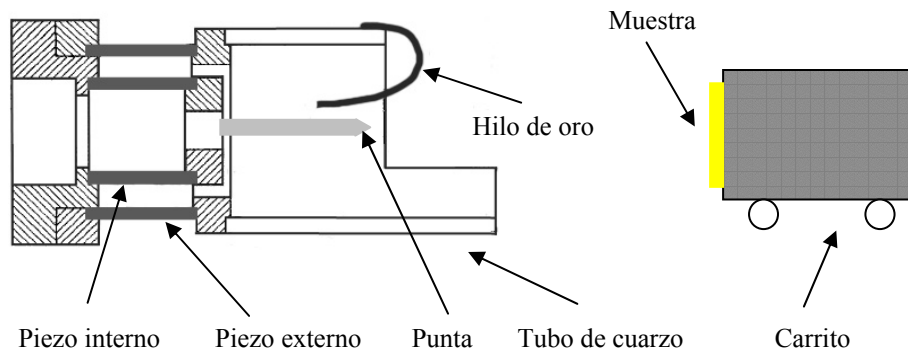
**Figura 2.16.** a) STM de temperatura ambiente.; b) SPECS STM de temperatura variable.

• STM artesanal de temperatura ambiente.

Por un lado, se ha dispuesto inicialmente de un STM de temperatura ambiente de acercamiento inercial (Figura 2.16.a). Su diseño parte de un modelo del Dr. Salmeron<sup>68</sup>, implementado en la Universidad Autónoma de Madrid<sup>39</sup>. El diseño del microscopio se basa en el uso de dos tubos piezoeléctricos concéntricos de forma cilíndrica, que forman la cabeza del STM (Figura 2.17). Ambos cilindros se dividen en su parte exterior en cuatro sectores idénticos, lo que establece cuatro electrodos para proporcionar el movimiento en X-Y. La parte interior de los cilindros constituye el electrodo para proporcionar el desplazamiento en Z. El tubo exterior se encarga del acercamiento inercial de la muestra a la punta, mientras que el tubo interior sostiene a la punta y se ocupa de mantener la I constante durante los barridos.

La muestra se sitúa en un carrito (perpendicular a la punta) de tántalo que se deposita en el tubo de cuarzo. Aplicando un ciclo de rampas de voltaje al electrodo interior del tubo externo se consigue acercar (alejar) progresivamente la muestra a la punta, mediante un mecanismo de stick-slip<sup>69, 70</sup> (acercamiento inercial), que básicamente consiste en alargar (contraer) lentamente el tubo y, a continuación, retraerlo (alargarlo) muy rápidamente. Con el fin de evitar choques entre la muestra y la punta, la corriente túnel se monitoriza después de cada rampa de voltaje. Una vez que la corriente túnel supera el umbral de seguridad, se hace uso del tubo interior para barrer la

superficie a medir. El voltaje túnel se aplica a la muestra gracias a un hilo de oro que toca al carrito de tántalo.



**Figura 2.17.** Esquema de la cabeza del STM de temperatura ambiente.

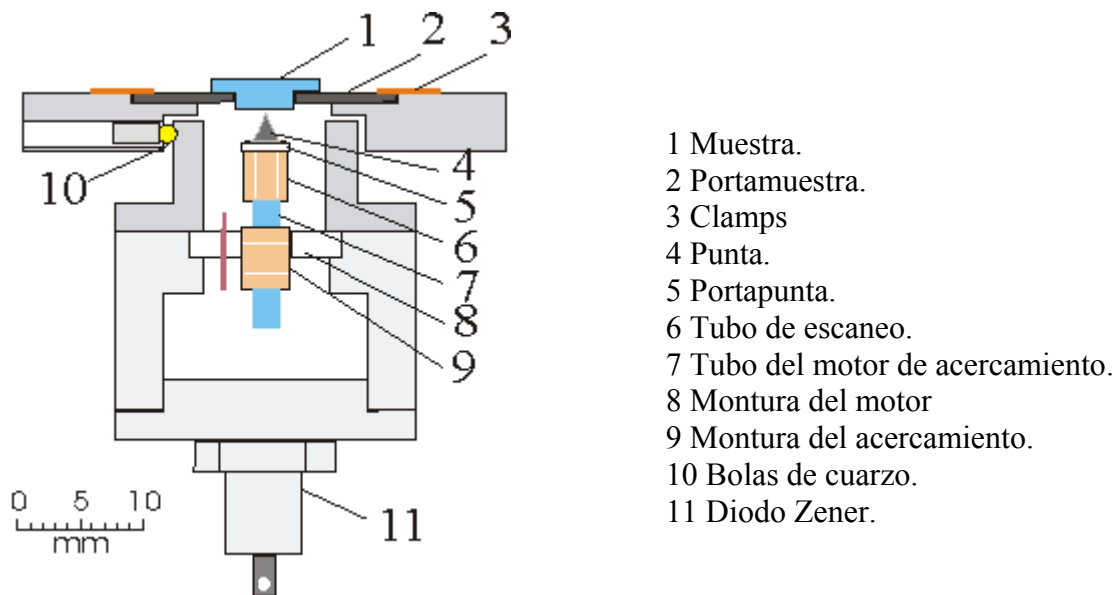
Típicamente, la resolución lateral es de  $\sim 0,1 \text{ \AA}$  y la resolución vertical de  $\sim 0,01 \text{ \AA}$ . El rango dinámico del STM permite observar desde áreas de miles de  $\text{\AA}$  hasta zonas de unos pocos átomos de lado, sin más que cambiar el rango de amplificación de la electrónica que proporciona los voltajes necesarios para mover los piezoeléctricos.

• STM de temperatura variable.

Finalmente, se ha adquirido un microscopio STM de temperatura variable de la casa SPECS modelo STM 150 (Figura 2.16.b). A continuación comentamos brevemente sus características principales, así como su mecanismo de funcionamiento, remitiendo al lector a los fabricantes para ampliar información (<http://www.specs.com>).

En cuanto a las funcionalidades, el STM 150 puede ser empleado en un rango variable de  $-183^\circ\text{C}$  a  $127^\circ\text{C}$ . Su diseño miniaturizado y el muy bajo acoplamiento mecánico entre la punta y la muestra garantizan una estabilidad extrema frente a perturbaciones exteriores. Asimismo las altas frecuencias de resonancia de la cabeza del escáner minimizan el ruido de medida y aumentan la estabilidad del instrumento, asegurando tasas de barrido muy rápidas. Aún más, el STM está equipado con un mecanismo de aproximación bastante rápido que permite un movimiento de hasta  $1 \text{ mm/minuto}$ . Un reservorio frío permite barrer a bajas temperaturas con ausencia de vibraciones.

Estructuralmente el microscopio se puede dividir en dos partes, a saber, el soporte de la muestra y el bloque de barrido (Figura 2.18).



**Figura 2.18.** Esquema del STM de temperatura variable.

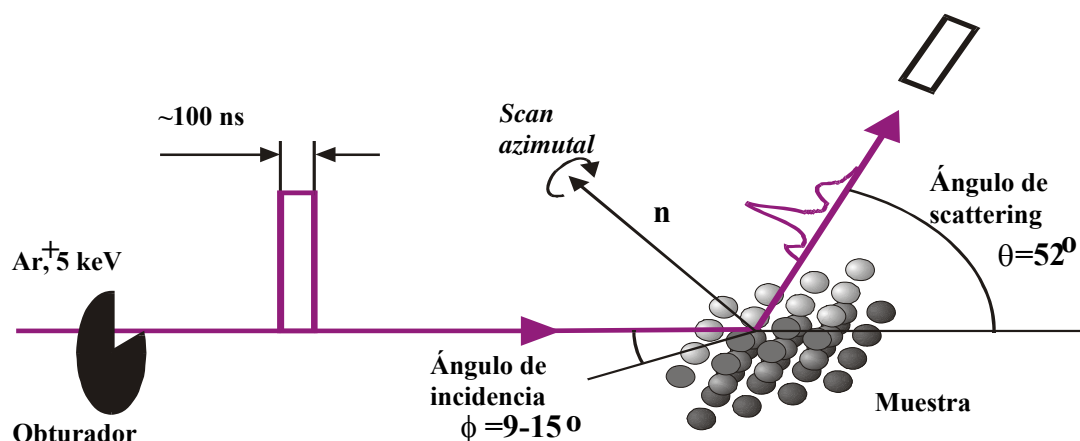
La muestra (1) se sitúa en un portamuestras de tántalo (2), que se puede sacar del STM y que normalmente está fijo a la parte superior del STM mediante dos pestañas metálicas (3). Este soporte se encuentra aislada térmica y eléctricamente del escáner del STM mediante tres bolas de cuarzo (10). Se monta sobre un bloque de Al de 0,6 Kg. que puede ser enfriado a  $-183^{\circ}$  o calentado a  $127^{\circ}$  C.

El bloque de barrido se basa en dos tubos piezoeléctricos: el piezo de barrido y el piezo de aproximación. La punta (4) dispuesta en el portapuntas se fija al extremo del piezo de barrido (6). Se monta sobre un tubo (7), que junto con el piezo de aproximación da lugar al motor de acercamiento. El piezo de aproximación se divide en tres secciones, respectivamente, baja, media y alta. La sección alta y baja encajan perfectamente a través de dos bearings con el tubo. El aplicar un voltaje positivo a la sección alta o baja provoca que el electrodo aprisione el tubo, mientras que un voltaje negativo hace que el electrodo libere el tubo. Asimismo, un voltaje aplicado al centro del electrodo provoca que éste se alargue o contraiga. En consecuencia, con la correcta secuencia de voltajes se consigue que el tubo se mueva arriba o abajo y, por tanto, que el STM se acerque o aleje a la muestra. Este motor puede funcionar con pasos hasta por debajo de  $2 \text{ \AA}$ , pero a máxima velocidad se mueve alrededor de  $1 \text{ mm/min}$ . Una vez que el STM ha entrado en túnel, el piezo de barrido funciona siguiendo un mecanismo de feedback de corriente constante. El rango de barrido es aproximadamente de  $1 \text{ }\mu\text{m}$ . Por

último, comentar que el diodo Zener se usa para mantener a temperatura ambiente el cuerpo del STM durante el enfriamiento.

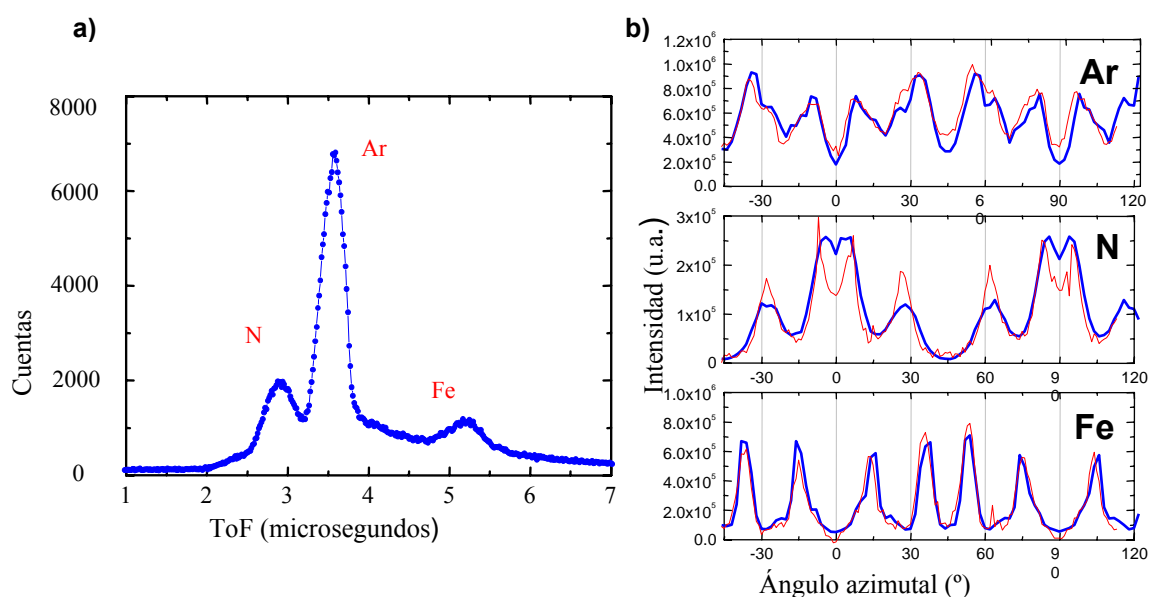
## 2.6 Espectrometría de iones de baja energía (LEIS).

La espectroscopía de scattering de iones de baja energía constituye una técnica complementaria idónea al STM, por cuanto permite analizar cuantitativamente la distribución atómica de una superficie con una alta sensibilidad sin destruirla <sup>71</sup>.



**Figura 2.19.** Esquema de operación del LEIS.

En esencia, la técnica se basa en bombardear la superficie con un haz pulsado (200 ns) de iones pesados a bajas energías (0,5-10 KeV) y en la posterior detección tanto de los proyectiles reflejados como de los átomos del blanco emitidos durante la interacción ión-superficie. Una vez producido el choque entre los iones de  $\text{Ar}^+$  y la superficie, las partículas salientes, dependiendo de su masa y energía, recorren la distancia entre la muestra y el detector en tiempos diferentes. Con el fin de medir este tiempo de vuelo (ToF), el rayo incidente se obtura en pulsos de 200 ns, obteniéndose un espectro típico de número de partículas detectadas frente a tiempo de vuelo (Figura 2.20.a), donde cada pico corresponde a un tipo de partícula. Dado que en este régimen energético, la profundidad de penetración del haz de iones se restringe a las dos primeras capas atómicas, del análisis del ángulo y la distribución de energía de las partículas dispersadas elásticamente se puede obtener información acerca de la composición elemental de las últimas dos capas de la superficie y de la posición de los átomos en dichas capas.



**Figura 2.20.** Superficie de  $\text{Fe}_4\text{N}$ . a) Espectro de ToF ; b) Distribución de intensidad angular experimental (rojo) y teórica (azul)

Por otra parte, la geometría de la distribución superficial de los átomos de la muestra juega un papel clave en el proceso de scattering. En concreto, al incidir el rayo de iones sobre un átomo, se forma un cono de sombra detrás de él que impide la dispersión de los iones dentro del *cono de sombra*. Asimismo, las partículas dispersadas se pueden encontrar con otro *cono de bloqueo*, si un átomo de la superficie impide su paso. La combinación de ambos efectos, de sombra y de bloqueo, da lugar a una distribución angular de las partículas dispersadas que depende de la disposición atómica. Midiendo la distribución angular del flujo de partículas salientes en diferentes geometrías y comparando dichos resultados con simulaciones por ordenador de estructuras superficiales prueba, se puede determinar la estructura de la superficie (Figura 2.20.b).

Las medidas experimentales y las simulaciones teóricas se realizaron en el grupo del profesor Dirk Boerma<sup>72</sup>, en el sistema de UHV de Groningen y en el Centro de Microanálisis de Materiales de la U.A.M., respectivamente.

## **2.7 El efecto Kerr magneto-óptico de superficie: SMOKE.**

### **2.7.1 Fundamentos teóricos.**

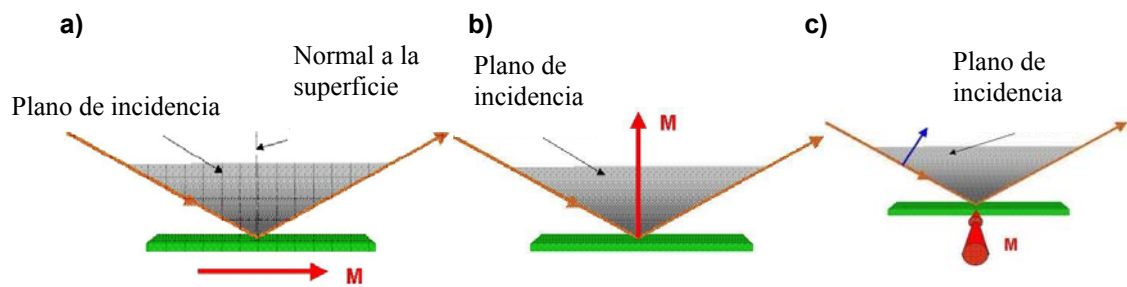
El efecto Kerr magneto-óptico es un fenómeno, descubierto por el reverendo Kerr a mediados del siglo XIX<sup>73</sup>, donde un haz de luz linealmente polarizado cambia su polarización al ser reflejado por un material magnetizado en la dirección de propagación del haz incidente, pasando de polarización lineal a polarización elíptica. Dicho efecto es difícil de detectar en la mayoría de los materiales, siendo el orden de magnitud del fenómeno mucho mayor (4-6 órdenes) en los materiales magnéticos.

Teóricamente el fenómeno se justifica en el marco de la mecánica cuántica. La interacción del campo eléctrico  $E$  del haz de luz incidente con el campo magnético  $M$ , indirectamente a través de la interacción espín-órbita<sup>74</sup>, da lugar al efecto Kerr magneto-óptico, de forma que las constantes del efecto Kerr son proporcionales a la imanación neta de la muestra. En consecuencia, midiendo las constantes ópticas de Kerr de la luz reflejada se puede estudiar indirectamente las propiedades magnéticas del material. En particular, dentro del campo de la física de superficies, el Efecto Kerr Magneto-Óptico de Superficies (SMOKE) hizo su aparición como técnica experimental en 1985 con los trabajos pioneros de Bade<sup>75,76</sup>.

Experimentalmente se definen tres configuraciones para realizar experimentos de SMOKE, en función de la dirección del campo magnético externo con respecto a la superficie del material y el plano de incidencia del haz de luz, a saber: longitudinal, polar y transversal:

#### i.- Configuración longitudinal.

El vector de magnetización se encuentra en el plano de la superficie y es paralelo al plano de incidencia (Figura 2.21.a). El efecto ocurre para polarización P (vector  $E$  paralelo al plano de incidencia) y polarización S (vector  $E$  perpendicular al plano de incidencia). La radiación incidente es convertida al reflejarse en luz polarizada elípticamente. El eje mayor de la elipse está rotado ligeramente con respecto al plano principal (rotación Kerr  $\theta_k$ ). Asimismo hay una elipticidad asociada (cociente entre el eje menor y el eje mayor de la elipse de polarización), conocida como elipticidad Kerr ( $\epsilon_k$ ). El signo y la magnitud de estos efectos son proporcionales a  $\mathbf{M}$  y su dirección, no observándose ningún efecto para incidencia normal.



**Figura 2.21.** Configuración Kerr: a) Longitudinal; b) Polar; c) Transversal.

### ii.- Configuración Polar.

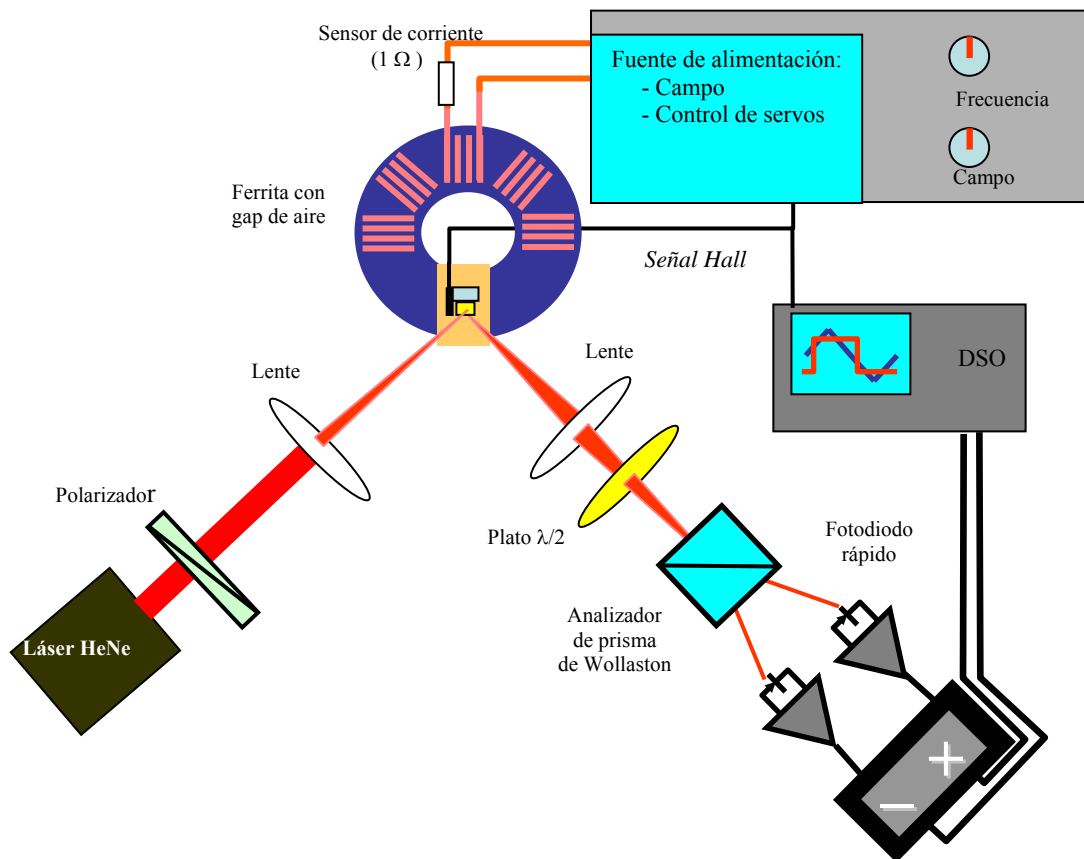
El campo magnético externo es perpendicular al plano de la superficie (Figura 2.21.b). Los resultados cualitativos son iguales al caso longitudinal, aunque, en esta configuración sí se observa efecto Kerr para incidencia normal.

### iii.- Configuración Transversal.

En esta configuración sólo se produce efecto Kerr para la radiación polarizada en el plano P. La radiación reflejada permanece linealmente polarizada y solo hay un cambio en la amplitud reflejada, de tal forma que si  $M$  cambia de signo, la reflectividad varía de  $R+\Delta R$  a  $R-\Delta R$ . Tampoco se observa efecto Kerr para incidencia normal.

## **2.7.2 Instrumentación.**

Las medidas magnéticas de los nitruros de hierro se han efectuado en el sistema de magnetometría Kerr con resolución vectorial, angular y temporal implementado por el Dr. Julio Camarero en el Laboratorio de Superficies de la U. A. M.<sup>77</sup>



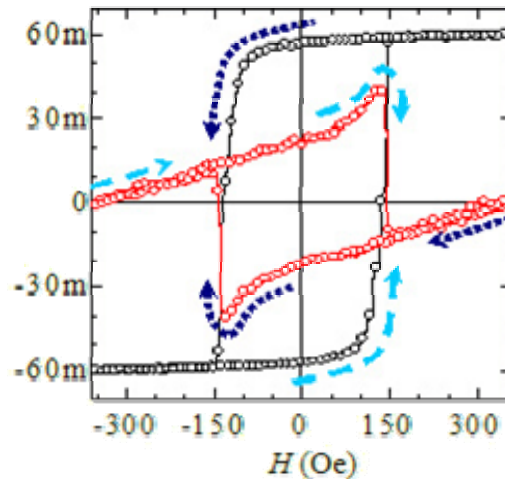
**Figura 2.22.** Esquema de la instrumentación del equipo de medida SMOKE.

Un haz de luz incidente polarizada P se hace incidir en la muestra y la luz reflejada es dividida, mediante un prisma de Wollaston, en dos haces con polarizaciones ortogonales (P y S), que son detectados por dos fotodiodos. Con el fin de optimizar la relación señal-ruido, se sitúa una lámina  $\lambda/2$  antes del prisma de Wollaston. En los experimentos de Kerr longitudinal, la diferencia matemática de ambas señales es proporcional a la rotación Kerr, que a su vez es proporcional a la magnetización paralela. Asimismo, la suma en alterna de ambas componentes es proporcional a las variaciones de reflectividad, que a su vez es proporcional a la magnetización perpendicular. Así, la detección simultánea de las dos componentes ortogonales de la luz reflejada por la muestra, permite la determinación de las componentes de la magnetización en el plano: paralela ( $M_{\parallel}$ ) y perpendicular ( $M_{\perp}$ ) a la dirección del campo magnético exterior aplicado<sup>78</sup>.

En la Figura 2.23 se muestra un ciclo de medida típico para un ángulo determinado. Se parte de una situación de saturación de la magnetización. Registrando el campo externo aplicado (creado por la corriente en las espiras) y las magnetizaciones



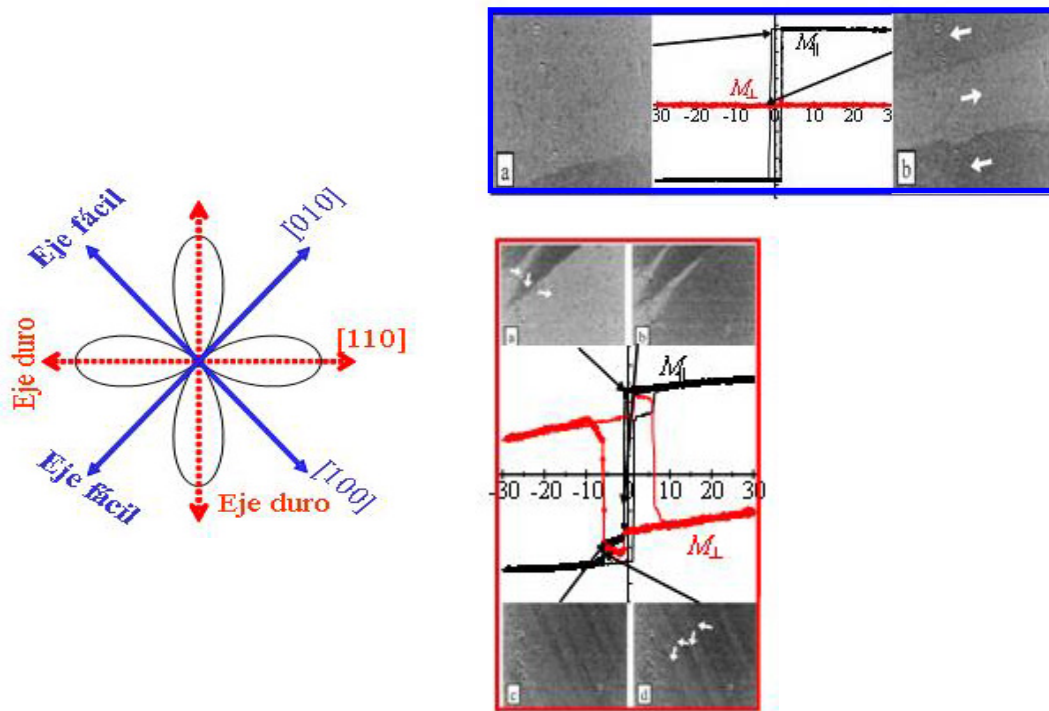
paralela y perpendicular correspondientes, se representa el ciclo de histéresis de las magnetizaciones frente al campo externo aplicado. Midiendo los ciclos de histéresis para distintos ángulos entre el campo magnético y los ejes cristalográficos de la muestra se puede caracterizar magnéticamente el material, mostrando direcciones preferenciales de magnetización (anisotropías, ejes duros y fáciles), transiciones de dominio, etc.



**Figura 2.23.** Representación esquemática de la caracterización magnética: Magnetización paralela (línea negra) y perpendicular (línea roja) frente al campo magnético aplicado.

La Figura 2.24 ofrece un ejemplo particular para una muestra con anisotropía biaxial, mostrando un ciclo de histéresis con el campo orientado a lo largo de un eje fácil y un ciclo de histéresis con el campo orientado a lo largo de un eje difícil. Tal y como reflejan las imágenes de microscopía de los dominios el eje fácil presenta una única transición irreversible, que corresponde a una propagación de dominios en el sentido del campo aplicado y, por tanto, a un cambio de dominio de  $180^\circ$ . Ahora bien, el eje difícil, para este ejemplo concreto, presenta dos transiciones irreversibles, que dan lugar a cambios de dominios de  $90^\circ$

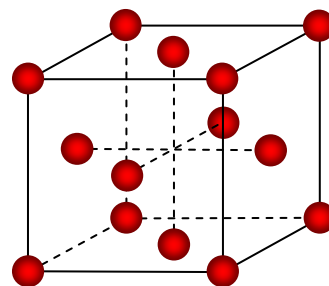
Conviene recordar este ejemplo, dado que posteriormente, a lo largo del capítulo 4, mostraremos la caracterización magnética completa del  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, apareciendo para las magnetizaciones en determinados ángulos una o dos transiciones irreversibles, que corresponderán por tanto, a cambios de dominio de  $180^\circ$  o de  $90^\circ$ , respectivamente.



**Figura 2.24.** Muestra magnética con simetría biaxial. Microscopía magnética de dominios y ciclo de histéresis. Azul) Campo aplicado a lo largo de un eje fácil. Se observan transiciones de dominio de  $180^\circ$  Rojo) Campo aplicado a lo largo de un eje difícil. Se distinguen claramente las transiciones de dominio de  $90^\circ$ .

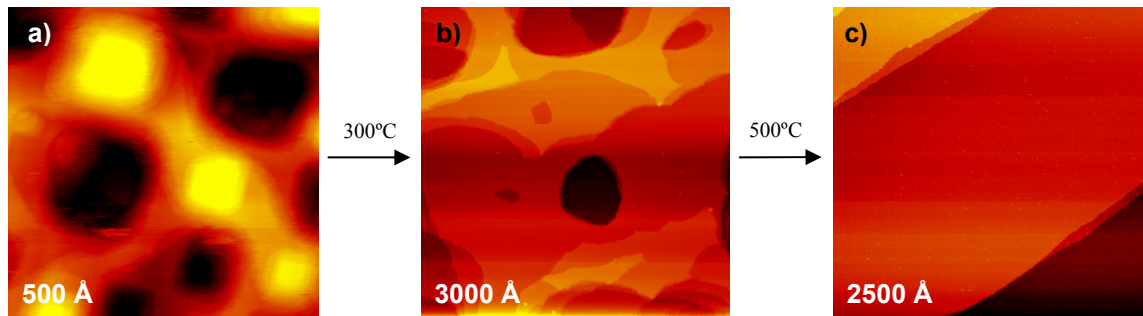
## 2.8 Preparación de la muestra.

Durante el desarrollo de la tesis se han empleado monocristales comerciales de Cu en forma de disco de 10 mm de diámetro y 3 mm de espesor, orientados en la dirección cristalográfica (001). El cristal de Cu presenta una estructura FCC con un parámetro de red de  $3,615 \text{ \AA}$ <sup>79</sup> (Figura 2.25). La celda unidad de la superficie (001) es cuadrada, con una distancia a primeros vecinos de  $2,56 \text{ \AA}$ .



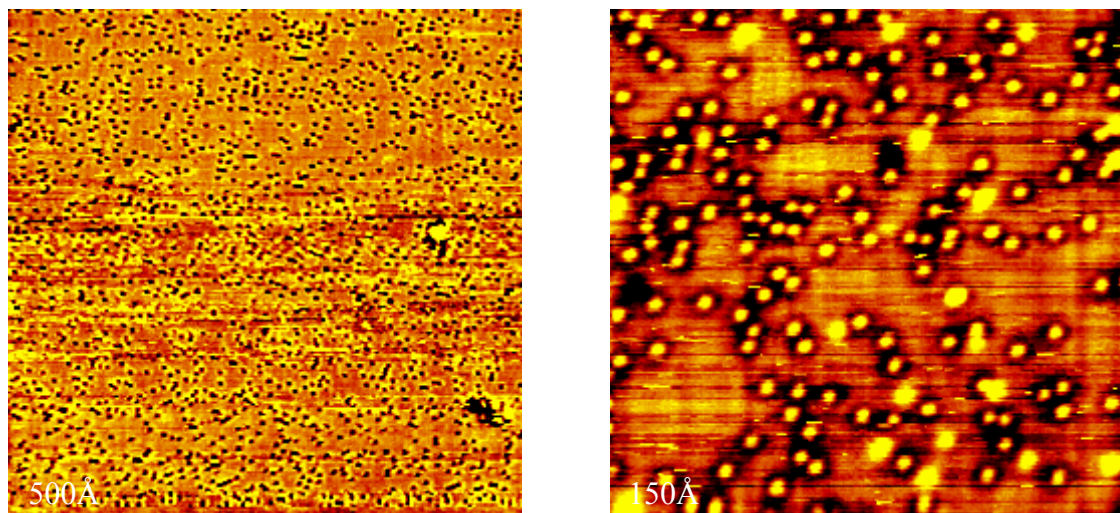
**Figura 2.25.** Estructura cristalina de un cristal de Cu(001).

En la campana de UHV la muestra de Cu es sometida a varios ciclos de bombardeo iónico a temperatura ambiente y calentamiento a  $600^\circ \text{ C}$  (Figura 2.26).

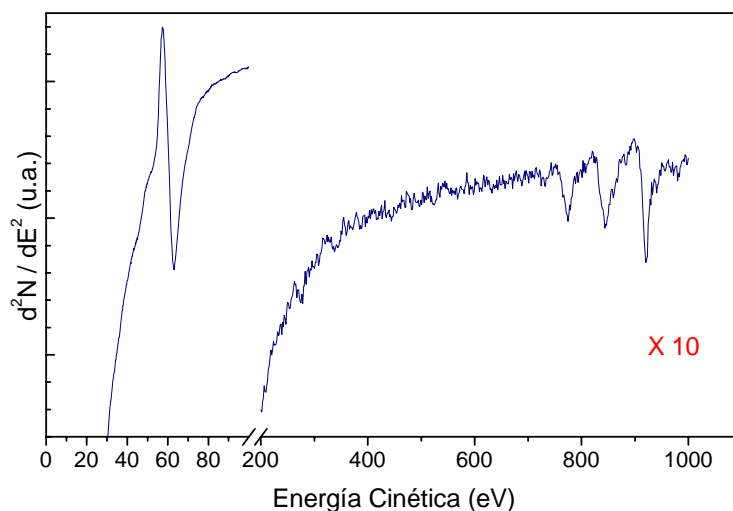


**Figura 2.26.** Secuencia de imágenes STM tomadas durante el calentamiento de un cristal de Cu(001) tras el bombardeo con iones de Ar: a) aspecto después del bombardeo; b) tras calentar 15' a 300°C; c) tras calentar 15' a 500°C.

Después de cada bombardeo iónico, con el fin de ordenar la superficie, la muestra se calienta por bombardeo electrónico hasta alcanzar un color rojizo (típicamente unos 600°C). Los manuales de laboratorio<sup>80</sup> recomiendan una temperatura de calentamiento del orden de 2/3 de la temperatura de fusión del material. En particular, para el Cu, cuya temperatura de fusión es de 1083°C, se aconseja no superar los 650°C, dado que a partir de esta temperatura se produce una importante segregación de azufre en cristales contaminados (Figura 2.27).

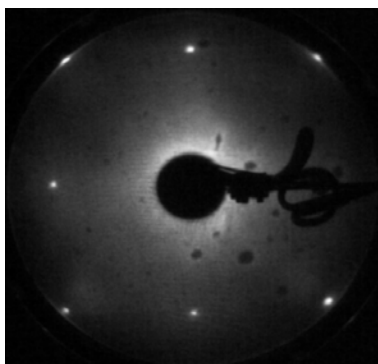


**Figura 2.27.** Imágenes STM de una superficie de Cu(001) tras un exceso de calentamiento. Se observa principalmente la gran segregación de átomos de S.



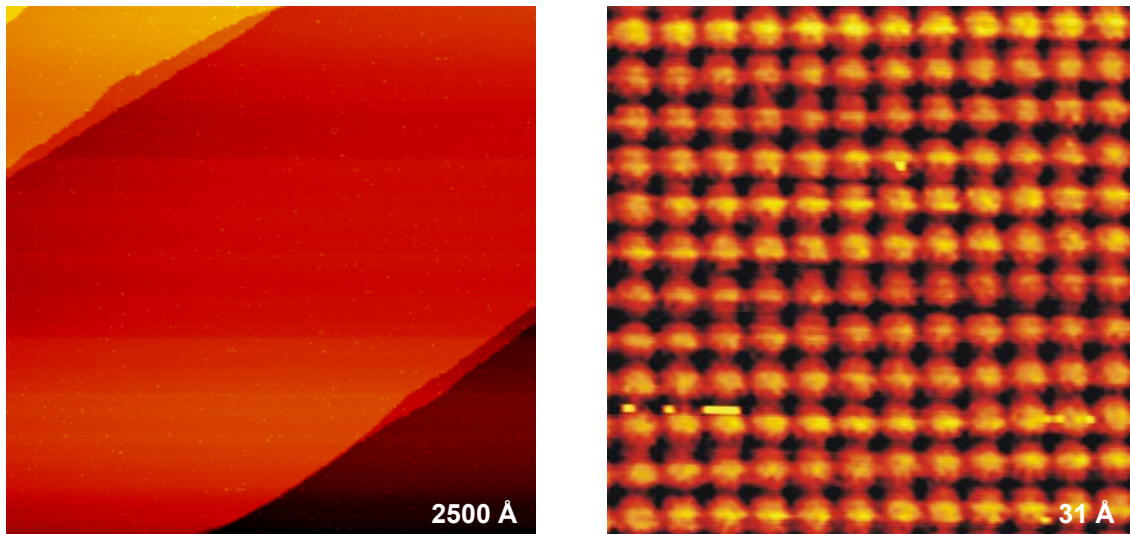
**Figura 2.28.** Espectro Auger de una superficie de Cu(001) limpia, mostrando las transiciones en los picos de 60, 776, 849 y 920 eV.

Tras varios ciclos de bombardeo iónico y calentamiento, la muestra debe presentar todos los signos de una buena limpieza y ordenamiento superficial. El espectro de electrones Auger debe reflejar ausencia de contaminantes (Figura 2.28), el patrón LEED debe tener reflexiones finas y poco fondo difuso (Figura 2.29) y las imágenes túnel deben mostrar terrazas planas de varios nanómetros separadas por escalones monoatómicos (Figura 2.26).



**Figura 2.29.-** Imagen del patrón de difracción LEED a 110 eV de una superficie de Cu(001).

Como último paso, se comprueba el estado de la superficie (tamaño de las terrazas, presencia de vacantes,...) mediante el STM y, a ser posible, se intenta obtener resolución atómica de la superficie (Figura 2.30).



**Figura 2.30.** Imagen STM de una superficie de Cu(001).

## **2.9 Métodos de simulación teóricos.**

### **2.9.1 SIESTA.**

Con el fin de comprender la naturaleza de la reconstrucción de la superficie de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N y los mecanismos que dirigen la misma, el grupo del profesor Félix Ynduráin ha realizado diversas simulaciones ab initio mediante el método SIESTA<sup>81</sup>. Se trata de una método basado en la Teoría del Funcional de la Densidad<sup>82</sup> (“Density Functional Theory”, DFT) completamente autoconsistente, basado en una combinación lineal flexible de orbitales atómicos (LCAO). Las principales aproximaciones del método son:

- Aproximación de Born-Oppenheimer.
- Tratamiento del intercambio y de la correlación electrónica.

Los cálculos se efectúan dentro del contexto del funcional de la densidad de Kohn-Sham, donde se permite tanto la aproximación local de spin (LDA/LSD) como la aproximación generalizada de gradientes<sup>83</sup>.

- Empleo de pseudopotenciales.

Aunque el uso de pseudopotenciales no es estrictamente necesario con los conjuntos de bases atómicas, se incorporan al SIESTA fundamentalmente con el fin de librarse de los electrones de núcleo, que no tienen influencia en el enlace químico. En particular se emplean pseudopotenciales que conservan la norma, siguen el esquema de parametrización de Troullier-Martins<sup>84</sup> en la forma no

local propuesta por Kleinman and Bylander<sup>85</sup>, con correcciones parciales de “core” para tratar la correlación e intercambio en la región de núcleo.

## 2.9.2 HYPERCHEM 7.5

Durante el estudio de las porfirinas en fase gas y evaporadas sobre una superficie de Cu(001) se ha empleado el paquete de software Hyperchem 7.

En la determinación de la conformación de la molécula en fase gas, se ha tomado la geometría de la molécula plana y, a continuación, se ha optimizado la geometría mediante el método de mecánica molecular (MM+). También se ha empleado este método en el análisis de la situación de equilibrio de un dímero de porfirinas con distintas configuraciones geométricas, manteniendo una molécula fija y moviendo la otra a la posición deseada, para finalmente calcular la energía.

Para analizar el cálculo de la forma y energía de los orbitales moleculares se ha empleado el método cuántico semiempírico Extended-Hückel.

A continuación describimos brevemente las principales propiedades de estos métodos.

### Mecánica molecular (MM+)

MM+<sup>86, 87</sup> es un método de cálculo de mecánica molecular, donde se emplean campos de fuerza de ecuaciones de mecánica clásica para caracterizar las superficies de energía potencial de las moléculas<sup>88</sup>.

Una molécula se describe como una colección de átomos que interactúan entre sí mediante un campo de fuerzas, que matemáticamente corresponde a una suma de funciones analíticas sencillas. Por ejemplo, una componente del campo de fuerzas puede ser la energía de la compresión de un enlace. La energía potencial del sistema molecular en el campo de fuerzas es la suma de los componentes individuales del potencial, esto es, los potenciales de enlace, ángulos de enlace, de torsión, de van der Waals y electrostático. Dichos componentes son funciones de la desviación de la molécula respecto a un compuesto hipotético que tiene sus interacciones enlazantes en los valores mínimos de energía. La energía absoluta de la molécula no tiene sentido físico intrínseco y, por tanto, los valores de la energía total son solamente útiles para las comparaciones entre dos situaciones del sistema molecular. Hay que destacar que el modelo no incluye el movimiento térmico de las moléculas, ni las contribuciones dependientes de la temperatura.

A diferencia de la mecánica cuántica, el modelo no trata los electrones explícitamente. En consecuencia, los cálculos MM+ no describen la formación y rotura de enlaces, o sistemas donde la deslocalización electrónica o las interacciones de orbitales moleculares juegan un papel principal en determinar la geometría o las propiedades fisico-químicas.

#### Extended Hückel Method

El método cuántico Hückel extendido (EH) se debe principalmente al trabajo de Roald Hoffmann<sup>89</sup>. Se usa como método rápido para investigar la estructura orbital de las moléculas, proporcionando una aproximación de la forma y la energía ordenada de los orbitales moleculares. También muestra una forma aproximada del mapa de la densidad electrónica.

La principal aproximación del método consiste en despreciar la interacción electrón-electrón, aunque puede incluir alguno de sus efectos mediante parametrización. Por tanto, para la resolución de la ecuación de Schrödinger parte de un Hamiltoniano monoeléctrico efectivo, tomando como base los orbitales de valencia de Slater (sin tener en cuenta los orbitales de núcleo). Se determina la energía y la forma de los orbitales moleculares usando una serie de parámetros que representan las energías de enlace de los electrones en cada orbital atómico. Las energías de enlace se refieren a la atracción entre un electrón en un orbital atómico y el núcleo del mismo átomo. Estas energías corresponden a los elementos diagonales de la matriz del hamiltoniano. Los elementos no diagonales representan las energías de interacción entre dos orbitales atómicos. Estas energías de interacción son el promedio de las energías de enlace multiplicado por la integral de solape entre dos orbitales atómicos. HyperChem escala estos resultados mediante la constante de Hückel, que tiene un valor de partida de 1,75<sup>88</sup>.

La no incorporación de la interacción electrón-electrón en el método tiene profundas consecuencias: a) Las energías de enlace de los orbitales atómicos son fijas y no dependen de la densidad de carga, por lo que los cálculos no son sensibles al ambiente molecular que rodea a la propia molécula; b) Tampoco se puede realizar una optimización de la geometría o una simulación de dinámica molecular mediante este método.





### 3 CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

---

#### 3.1 *Introducción.*

Los nitruros de hierro han sido ampliamente estudiados desde la perspectiva de la ingeniería y la tecnología del acero, donde la nitrificación es un proceso básico para endurecer el material de hierro y protegerle de la oxidación<sup>90</sup>. Por otra parte, el  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N es un conductor magnético con una elevada saturación de magnetización (1,8-1,9 T), una temperatura de Curie de 494°C, bajo campo coercitivo y una gran estabilidad química. Todo ello lo convierte en un excelente material ferromagnético, candidato a formar parte de dispositivos magnéticos, como soporte de almacenamiento nanométrico o en memorias magnéticas de efecto túnel<sup>91,92</sup>.

En el presente capítulo se estudia el crecimiento de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N desde las etapas iniciales hasta grosores de centenares de monocapa. Dicho crecimiento resulta ser epitaxial, capa a capa y muy poco rugoso. Para tasas de deposición de hierro lentas la superficie reconstruye adoptando una simetría p4gm. Los resultados experimentales obtenidos de las imágenes túnel, los espectros AES, el patrón LEED, la difracción de iones lenta (LEIS) y los cálculos DFT mediante SIESTA, demuestran que el mecanismo responsable de la reconstrucción es completamente distinto a los hasta ahora descritos. Asimismo, para tasas de deposición muy lentas, se obtiene un patrón autoorganizado de islas de nitruro de hierro de un tamaño lateral medio de 10 nm. Por último, se caracteriza magnéticamente el  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N mediante magnetometría vectorial Kerr. Se observa una anisotropía uniaxial inesperada que rompe la simetría biaxial propia de la estructura cristalográfica del  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

#### 3.2 *Sistema experimental.*

Las películas de nitruros de hierro han sido crecidas depositando simultáneamente hierro y nitrógeno sobre un sustrato de Cu(001). Durante el crecimiento se mantuvo el sustrato a una temperatura de 400°C, dado que anteriormente<sup>43, 93</sup> se había conseguido crecer epitaxialmente películas de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N sobre sustratos de MgO (001).

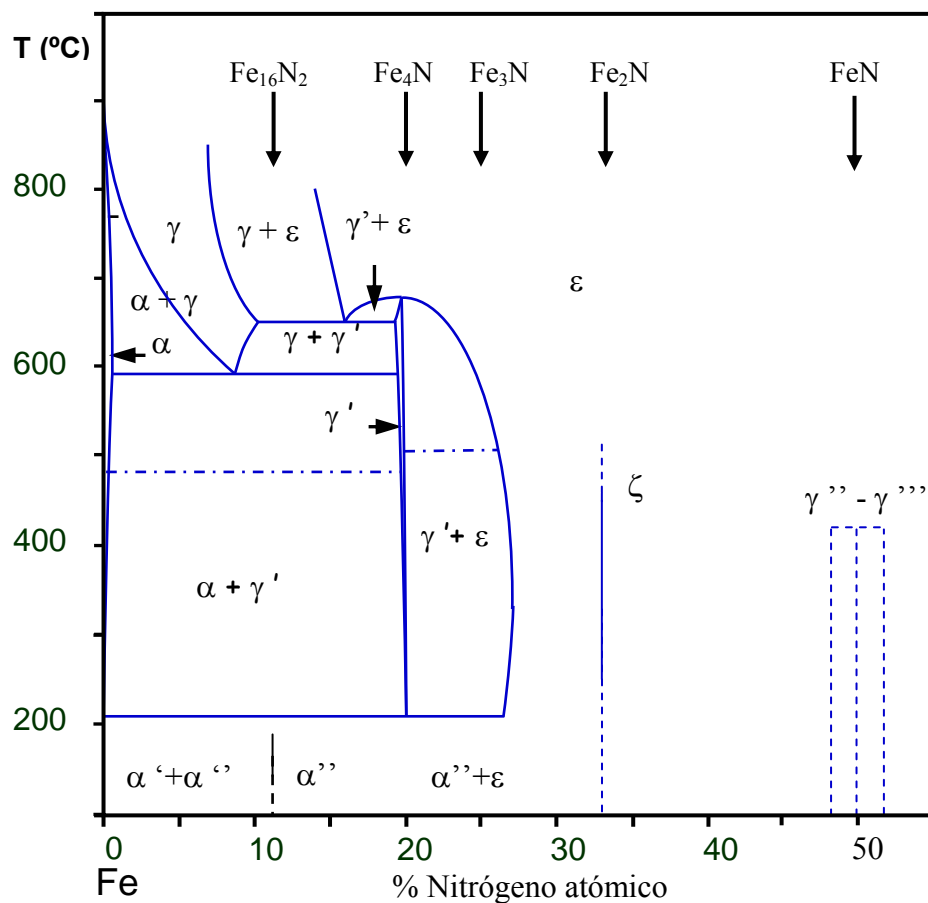
El hierro se ha depositado usando un evaporador artesanal de bombardeo electrónico. La tasa de deposición de hierro ha sido medida calibrando independientemente el evaporador de hierro (sin nitrógeno sobre la muestra) mediante espectros AES y cotejando con las imágenes STM para recubrimientos por debajo de la monocapa. En aquellas ocasiones donde no se pudo detectar una señal AES clara de Fe, se ha usado el tiempo de deposición como referencia. Por tanto, los recubrimientos que se dan se refieren a la cantidad equivalente de Fe depositado en el sustrato, con un error estimado del 20%.

El flujo de nitrógeno atómico se obtuvo a partir de la fuente de plasma de radiofrecuencia utilizando una mezcla de partida de nitrógeno e hidrógeno en las proporciones 1 a 1, con una presión total de  $10^{-2}$  mbar.

### **3.3 El nitruro de hierro $\gamma'$ Fe<sub>4</sub>N.**

La familia de los nitruros de hierro presenta una rica y compleja estructura de fases. El primer diagrama de fases data de los años 50<sup>94</sup>. Un estudio más moderno amplía dicho diagrama al rango de las bajas temperaturas<sup>95</sup> (Figura 3.1). Todos los nitruros son conductores metálicos y metaestables con respecto a su descomposición en Fe y N<sub>2</sub>. Ahora bien, el carácter magnético varía bastante de una fase a otra (Figura 3.2), pasando de un ferromagnetismo con una alta magnetización de saturación (Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>) a un claro carácter paramagnético a temperatura ambiente (FeN).

El objeto de nuestro estudio es el  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, donde los átomos de hierro forman una subred FCC, con el átomo de nitrógeno situado en la posición BCC de la celda cúbica (Figura 3.3). El parámetro de red es de 3,795 Å, muy parecido al del cobre de 3,615 Å. La diferencia de ambos parámetros es de tan sólo 0,170 Å (un 4,7%), por lo que, en principio, el crecimiento epitaxial es posible, como posteriormente demostramos.

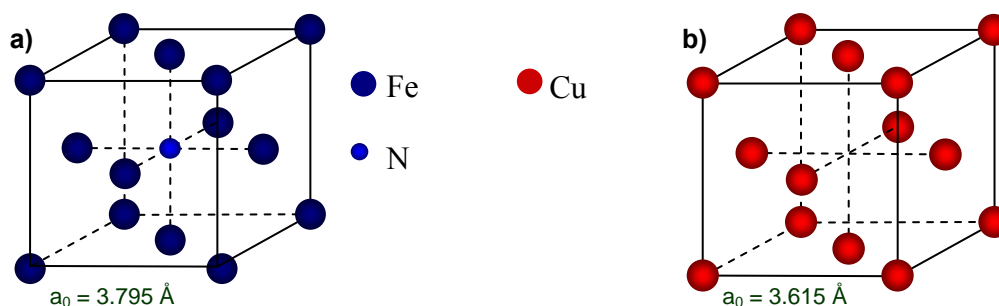


**Figura 3.1.** Diagrama de fases del sistema Fe-N<sup>95</sup>.

	<b>a</b> [Å]	<b>b</b> [Å]	<b>c</b> [Å]	<b>M (T=0)</b> [ $\mu_B$ /Fe]	<b><math>\mu_0 M</math> (RT)</b> [T]	<b>T<sub>C</sub></b> [K]
<b><math>\alpha</math> Fe</b>	2,87			2,22	2,16	1044
<b><math>\alpha''</math> Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub></b>	5,72		6,30	2,35	2,30	810
<b><math>\gamma'</math> Fe<sub>4</sub>N</b>	3,80			2,25	1,80	767
<b><math>\epsilon</math> Fe<sub>3</sub>N</b>	2,70		4,40			567
<b><math>\xi</math> Fe<sub>2</sub>N</b>	4,83	5,52	4,40	0,05		9
<b>FeN (ZnS)</b>	4,33					
<b>FeN (NaCl)</b>	4,50					

**Figura 3.2.** Algunas propiedades estructurales y magnéticas de los nitruros de hierro.

Del diagrama de fases, se observa que el  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N sólo se obtiene en un rango muy estrecho de concentraciones de nitrógeno (en torno al 20%). La temperatura ideal de crecimiento se encuentra en un rango estrecho alrededor de los 400°C. Un aumento excesivo (500-600 °C) provoca la descomposición del nitruro, mientras que una temperatura inferior suele dar lugar a la coexistencia de diferentes fases.



**Figura 3.3.** Estructura cristalina de: a)  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N; b) Cu.

La estructura del  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N puede visualizarse como una inserción de nitrógeno en un sólido Fe FCC, lo que conlleva una expansión del volumen de la red y da lugar a dos sitios de Fe cristalográficos inequivalentes, a saber, los átomos de hierro que ocupan los vértices del cubo (Fe<sub>I</sub>) y los átomos de hierro que se sitúan en el centro de las caras (Fe<sub>II</sub>). Existen tres veces más átomos de Fe<sub>II</sub> que átomos de Fe<sub>I</sub>. Gracias a la difracción de neutrones sabemos que los momentos magnéticos del Fe<sub>I</sub> y el Fe<sub>II</sub> son 2.98 y 2.01  $\mu_B$ <sup>96</sup>, respectivamente, mientras que en el hierro BCC es de 2.22  $\mu_B$ . Así pues, hay un momento reducido en los sitios de hierro primeros vecinos del nitrógeno y un momento más grande en los sitios de hierro más distantes. Por otra parte, en la bibliografía más reciente se ha notificado un posible momento magnético del nitrógeno en el  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N/Cu(001), usando dicroísmo magnético circular de rayos X blandos<sup>97</sup>. En nuestras muestras crecidas epitaxialmente de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N/Cu(001) no hemos conseguido identificar con nitidez ninguna polarización en los átomos de N.

### 3.4 Morfología de $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

El crecimiento de nitruros de hierro sobre Cu(001) es un proceso bastante complejo, donde múltiples especies (Fe, N, N<sub>2</sub>, H y H<sub>2</sub>) llegan a un sustrato caliente (400° C). Ello origina un amplio conjunto de procesos atómicos susceptibles de influir e intervenir en el crecimiento (difusión superficial, procesos de intercambio,

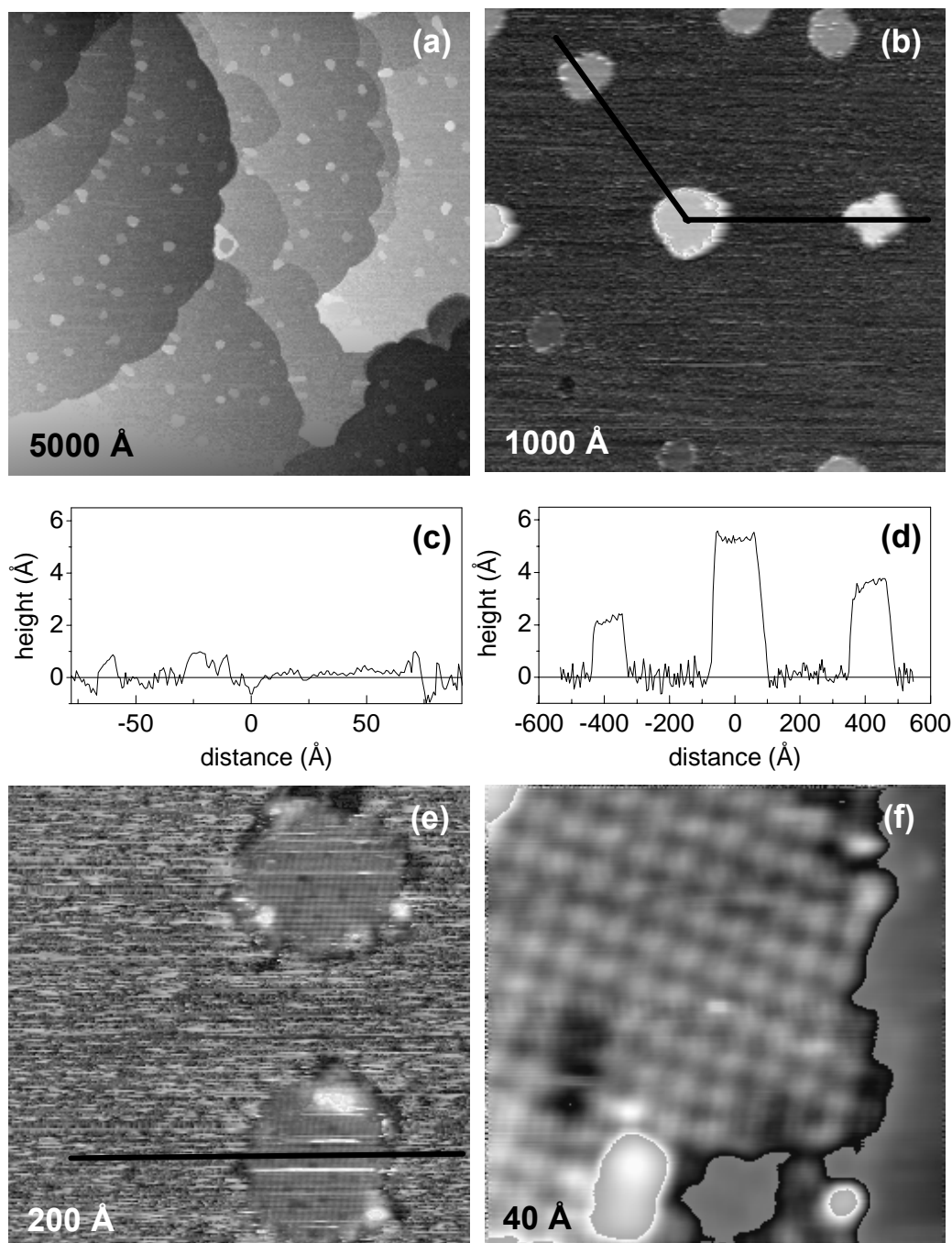
enlaces, disociaciones...), lo que complica notablemente la formulación de un mecanismo de crecimiento relevante.

Tratando de distinguir las contribuciones de los diversos procesos y de afrontar con mayor seguridad el crecimiento del nitruro de hierro sobre cobre, se han llevado a cabo inicialmente algunos experimentos donde, por un lado, se ha evaporado únicamente Fe sobre Cu(001) a 400°C y, por otro, se ha expuesto la superficie de Cu(001) a 400°C a un flujo de átomos de nitrógeno provenientes de la fuente de radiofrecuencia.

#### **3.4.1 Crecimiento de hierro sobre Cu (001).**

El sistema Fe/Cu(001) ha sido ampliamente estudiado, principalmente debido a la posibilidad de estabilizar películas epitaxiales de Fe FCC y estudiar sus propiedades magnéticas. Ahora bien, casi todos los estudios se han realizado para temperaturas del sustrato inferior o igual a 25°C. Dado que la energía libre de superficie del Fe ( $2,9 \text{ Jm}^{-2}$ ) es apreciablemente mayor que la energía libre de superficie del Cu ( $1,9 \text{ Jm}^{-2}$ ), el sistema Fe/Cu(001) es metaestable y el cobre tiene una fuerte tendencia a segregarse hacia la superficie<sup>98-100</sup>. Para películas delgadas, la temperatura de activación del proceso de segregación depende del grosor de la película, y varía desde temperatura ambiente para películas por debajo de la monocapa hasta aproximadamente 400°C para películas más gruesas<sup>98</sup>. Por lo tanto, la deposición de Fe sobre Cu a altas temperaturas inevitablemente conlleva un fuerte intermixing.

La Figura 3.4 muestra algunas imágenes STM tomadas después de depositar 0,3 ML de Fe sobre el sustrato de Cu a una temperatura de 400°C. Sobre la superficie aparecen islas circulares con una densidad de  $7 \times 10^{10}/\text{cm}^2$  y un tamaño lateral promedio de 100 Å. Como muestra el perfil de la Figura 3.4.d existen islas con una altura entre uno y tres niveles ( $\sim 1,9 \text{ Å}$ ,  $\sim 3,6 \text{ Å}$  y  $\sim 5,1 \text{ Å}$ ). Se distinguen también ciertas estructuras similares a las islas, pero embebidas dentro de la superficie del sustrato (véase Figura 3.4.e y el perfil en la Figura 3.4.c). La superficie de las islas es atómicamente plana, distinguiéndose en algunas de ellas una matriz cuadrada de átomos, con una celda unidad de  $3,6 \text{ Å} \times 3,6 \text{ Å}$  ( $\pm 0,1 \text{ Å}$ ), lo que es consistente con el débil patrón  $c(2 \times 2)$  LEED obtenido para este estadio de crecimiento. Por otra parte, dado que en el espectro AES de bajas energías no se detecta la señal de Fe, se deduce que la superficie de las islas debe estar compuesta en exclusiva por Cu (la longitud de atenuación de las

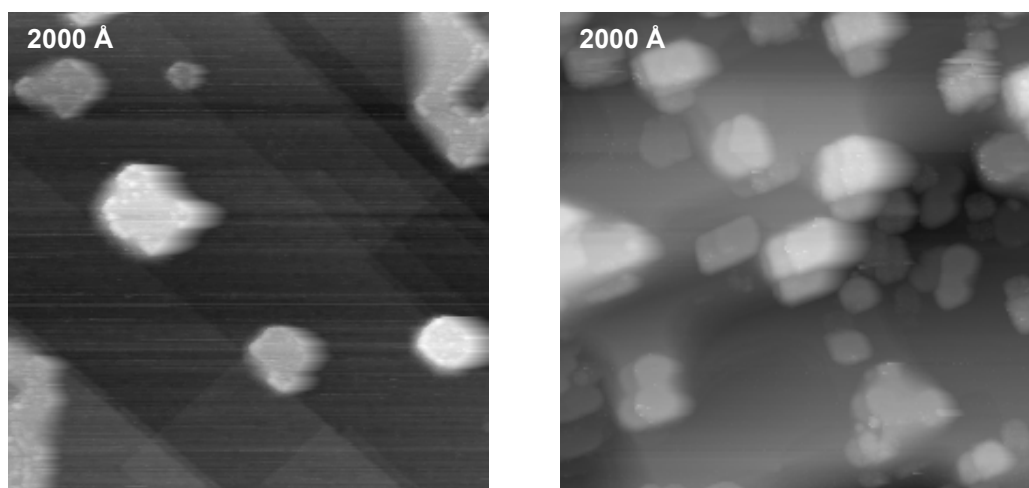


**Figura 3.4.** a-b) y e-f): Imágenes STM tras la deposición de 0,3 ML de Fe sobre Cu(001) a 400°C; c-d): Perfiles de las islas sobre la superficie de Cu(001).

transiciones Auger de baja energía para el Fe (47 eV) es del orden de dos capas atómicas<sup>45</sup>). Se ha de destacar que en una superficie de Cu tales islas no serían estables al calentar a 400°C, lo que implica que deben ser estabilizadas por el hierro que se ha enterrado. Asimismo, dado que la energía de intermixing para el sistema Fe-Cu es positiva<sup>101</sup>, el Fe y el Cu no forman aleaciones binarias y los dos metales no se mezclan.

En resumen, concluimos que el Fe sobre Cu(001) forma islas bidimensionales (o quizá clusters tridimensionales) enterradas en la superficie de Cu, aunque no demasiado, dado que afectan a la superficie de Cu, induciendo una reconstrucción  $c(2 \times 2)$ .

Al aumentar la cantidad de hierro depositado a 1 ML (Figura 3.5), el tamaño lateral de las islas aumenta ligeramente, pero su altura crece de manera espectacular, variando ahora entre 10 y 50 Å. Mediante AES sólo se detecta la señal de Cu y el patrón LEED ha pasado a ser  $1 \times 1$ , por lo que se concluye que la deposición de una pequeña cantidad de hierro a 400°C, ha desplazado una gran cantidad de Cu a la superficie. Sólo después de depositar aproximadamente 8 ML de Fe, comienza a detectarse la señal AES de Fe, presentando la superficie un aspecto rugoso y con múltiples facetas.



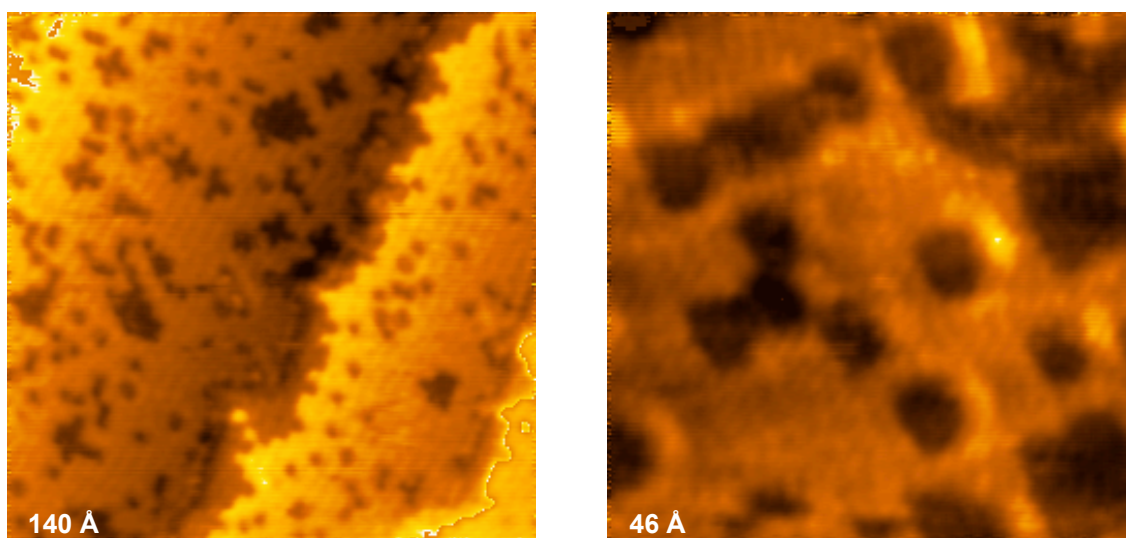
**Figura 3.5.** Imágenes STM de una superficie de Cu(001) tras depositar 1 ML de Fe a 400°C.

### **3.4.2 Adsorción de nitrógeno sobre Cu(001) a alta temperatura.**

Como veremos con mayor detalle en el siguiente capítulo, el nitrógeno molecular no se adsorbe sobre la superficie de Cu. Sin embargo, si el gas es atomizado usando un cañón electrónico o un cañón de iones<sup>102, 103</sup> se puede adsorber hasta media monocapa desordenada de N sobre Cu(001) a 25°C. Si esta capa se calienta a 200°C se observa un patrón LEED  $c(2 \times 2)$ . Para bajos recubrimientos la capa de N se autoorganiza en una matriz de islas cuadradas ( $\sim 52$  Å de lado) separadas por varias filas de Cu sin cubrir<sup>104</sup>.

En nuestro caso se ha depositado N atómico usando la fuente de plasma de radiofrecuencia, sobre un sustrato de Cu a 400°C. La Figura 3.6 muestra una imagen

STM representativa tomada a 25°C después de exponer la superficie de Cu durante 8 minutos al flujo de nitrógeno. (Como ya hemos dicho en la fuente de plasma se ha empleado una mezcla de nitrógeno e hidrógeno, pero a esta temperatura el hidrógeno no se fija al sustrato de Cu<sup>105</sup>). El patrón LEED es muy similar al de la superficie de Cu limpia, aunque la espectroscopía de electrones Auger nos indica la presencia de N y de Cu. Por tanto, es razonable suponer que las figuras oscuras que se aprecian en la superficie de Cu, con una profundidad aparente de 0,7 Å, sean átomos de nitrógeno. (Un patrón similar de islas oscuras se ha observado en el sistema N sobre Fe (001)<sup>106</sup>). De hecho se supone que los átomos de N deben ser vistos como depresiones cuando se depositan sobre superficies metálicas planas<sup>107, 108</sup>. La Figura 3.6 también muestra los escalones de la superficie original de Cu decorados por átomos de N. En las terrazas, los átomos pueden presentarse aislados, o formando “clusters” con una separación mínima aproximada de 3,6 Å. Dicha distancia corresponde a la distancia entre segundos vecinos del cobre y, por lo tanto, a una reconstrucción local c(2x2). Asimismo, los “clusters” suelen presentar forma de cruz, indicando que esta estructura es relativamente estable.

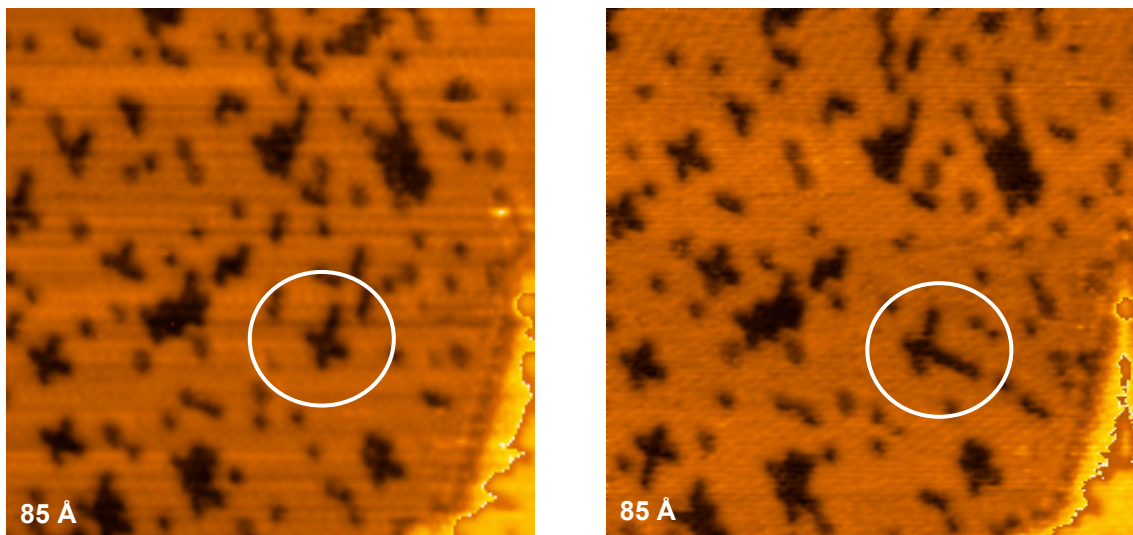


**Figura 3.6.** Imágenes STM de una superficie de Cu(001) tras la deposición de 8' de N a 400°C.

La Figura 3.7 ofrece dos imágenes de la misma región superficial medidas con un intervalo de 90 s. Se observa claramente que la configuración de los átomos de N cambia de una imagen a otra, indicando que el N se difunde sobre el Cu(001) incluso a temperatura ambiente.



Haciendo un análisis similar al realizado en la referencia<sup>106</sup> se puede calcular la barrera de difusión para un átomo aislado de N sobre Cu(001) a temperatura ambiente. De la teoría de camino aleatorio<sup>109</sup> (que describe la difusión en dos dimensiones) se deduce que la tasa de hopping ( $h$ ) viene dada por  $h = -\ln(N/M)/4t$ , donde  $N$  es el número de observaciones donde el adátomo no se ha movido,  $M$  es el número total de observaciones y  $t$  es el tiempo transcurrido. En el experimento sólo se identifican dos adátomos aislados (mucho más móviles que los átomos de los clusters), que aparentemente no se mueven en 60 s, por lo que  $N/M=0,03$  y  $h=0,01$ s. Por otra parte, la tasa de hopping ( $h$ ) varía con la temperatura según  $h = \nu_0 e^{-\frac{E}{kT}}$ , donde  $\nu_0$  es la frecuencia de intento y  $E$  la barrera energética de difusión. Tomando para la frecuencia de intento un valor igual a  $10^{13}$ Hz<sup>110</sup>, resulta que la barrera de difusión de átomos aislados de N en Cu(001) a temperatura ambiente es de  $E=0,88\pm0,5$  eV. Dicho resultado es similar a la difusión de N adátomos aislados sobre Ru(0001)<sup>111</sup> o sobre Fe(001)<sup>106</sup>, cuyos valores respectivos son 0,94 eV y 0,92 eV. Ello implica que a la temperatura de crecimiento de los nitruros de hierro (400°C), los átomos de N deben ser muy móviles y ello jugará un papel clave en los mecanismos de crecimiento, como posteriormente veremos.

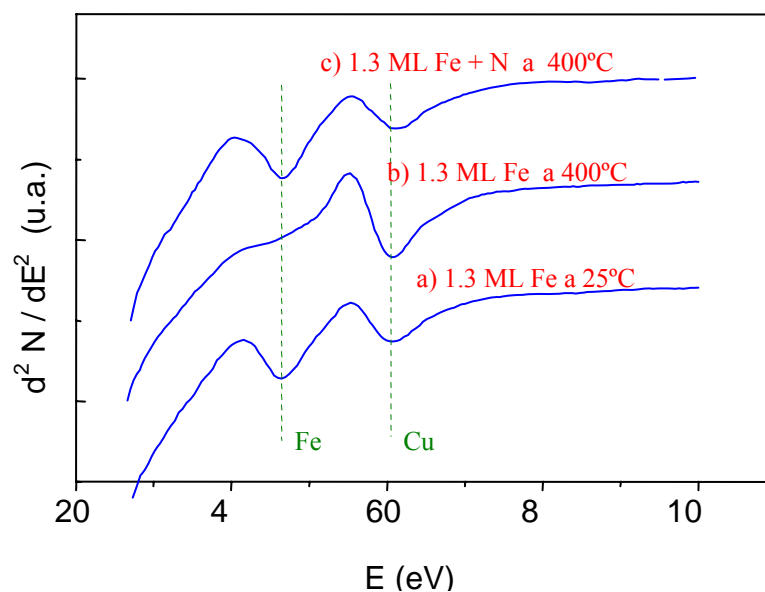


**Figura 3.7.** Imágenes STM de la misma zona de la superficie de Cu(001) a temperatura ambiente tomadas con un intervalo de 90 segundos, tras la deposición de 8' de N a 400°C.

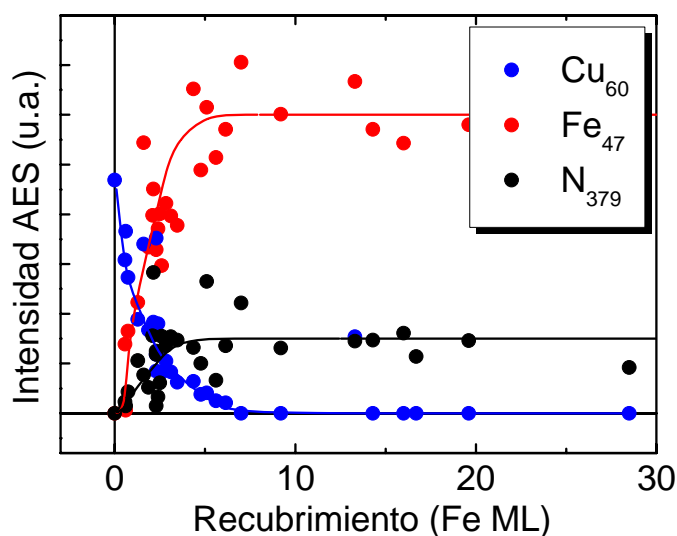
#### 3.4.3 Reducción del intermixing de Fe en Cu(001).

Como hemos comentado anteriormente, la evaporación de Fe en Cu a alta temperatura conlleva segregación del Cu e intermixing. Ahora bien, si sobre la

superficie se deposita simultáneamente N atómico, se reduce considerablemente la cantidad de Fe-Cu que se entremezcla, incluso a alta temperatura. La Figura 3.8 muestra el espectro Auger de baja energía de una superficie de Cu después de depositar 1,3 ML de Fe bajo tres condiciones diferentes. Para este recubrimiento, cuando el Fe se evapora a temperatura ambiente (curva a), las señales Auger correspondientes a la transición MVV del Fe (47 eV) y a la transición MVV del Cu (60 eV) tienen aproximadamente la misma intensidad. Como hemos visto en el apartado 3.4.1 a la temperatura de 400°C (curva b), como consecuencia del fuerte intermixing entre el Fe evaporado y el sustrato de Cu, apenas se puede distinguir la señal correspondiente al Fe, lo que indica que todo el material cerca de la superficie es Cu, estando el Fe enterrado en el sustrato. Sin embargo, cuando el nitrógeno atómico está presente (curva c), las intensidades de las señales Auger son casi idénticas a las registradas a 25°C (curva a), mostrando que la codeposición de Fe con N ha eliminado casi completamente la segregación de Cu. Esta afirmación se confirma midiendo la evolución de las intensidades de las transiciones Auger de Fe<sub>47</sub>, Cu<sub>60</sub> y N<sub>379</sub> en función de la cantidad de Fe depositado (Figura 3.9). La señal de Cu que proviene del sustrato decrece rápidamente según aumenta el grosor de la película, y después de depositar 5-6 ML de Fe+N casi ha desaparecido completamente. Esto es consistente con un tipo de crecimiento capa a capa, con poca interdifusión entre el Fe depositado y el sustrato de Cu. En consecuencia, la presencia de N previene eficientemente la segregación de Cu a la superficie, probablemente reduciendo la energía libre de superficie de la película que está creciendo. Al mismo tiempo, las intensidades del Fe y del N aumentan inicialmente muy rápidamente y, aproximadamente para el mismo recubrimiento (> 5ML), alcanzan valores estables, lo que indica la formación de un compuesto estequiométrico de Fe-N para películas más gruesas. Posteriormente mostraremos que este compuesto es  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.



**Figura 3.8.** Espectros Auger de baja energía tomados sobre un sustrato de cobre limpio después de depositar 1,3 ML de Fe con el sustrato de cobre a: a) Temperatura ambiente, b) 400°C; c) 400°C en presencia de un flujo de nitrógeno.

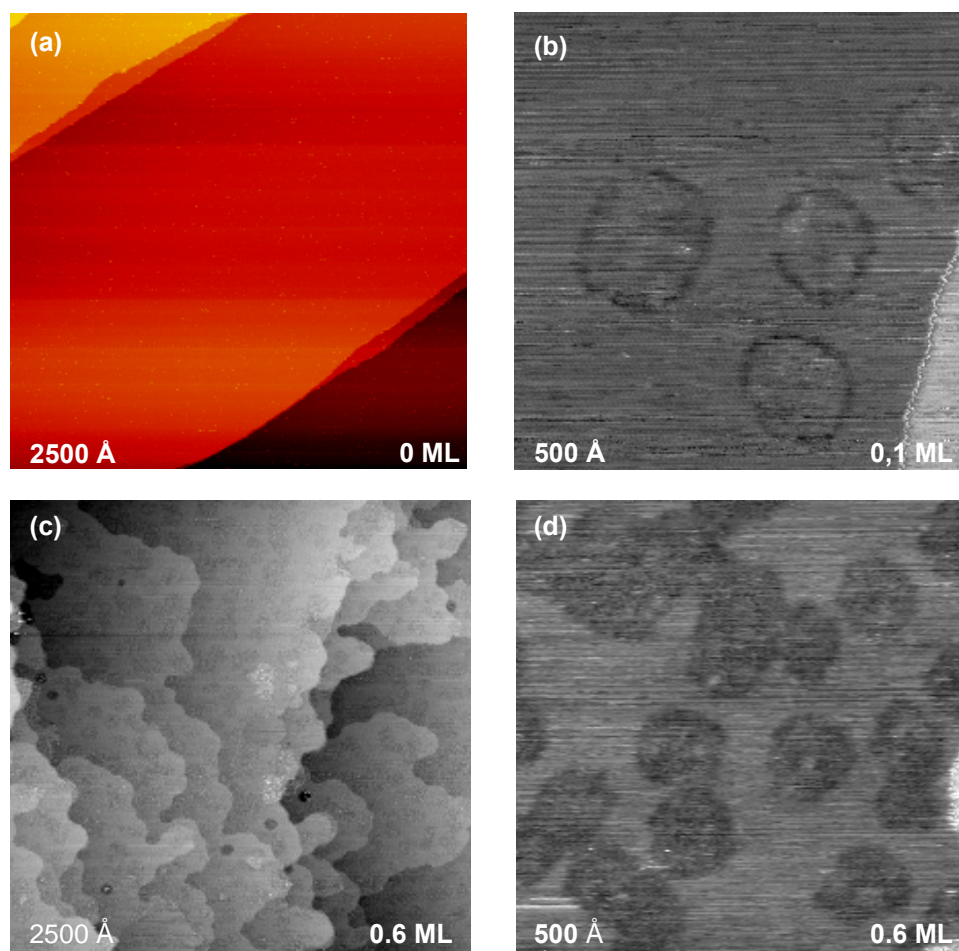


**Figura 3.9.** Evolución de las intensidades de las transiciones Auger Fe<sub>47</sub>, Cu<sub>60</sub> and N<sub>379</sub> en función del grosor de la película de nitruro.

### 3.4.4 Primeras etapas del crecimiento del $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

La Figura 3.10.a muestra una imagen de gran tamaño de la superficie de cobre, donde se aprecian claramente amplias terrazas (de varios centenares de Å de ancho), separadas por escalones monoatómicos. Al depositar cantidades de Fe por debajo de la

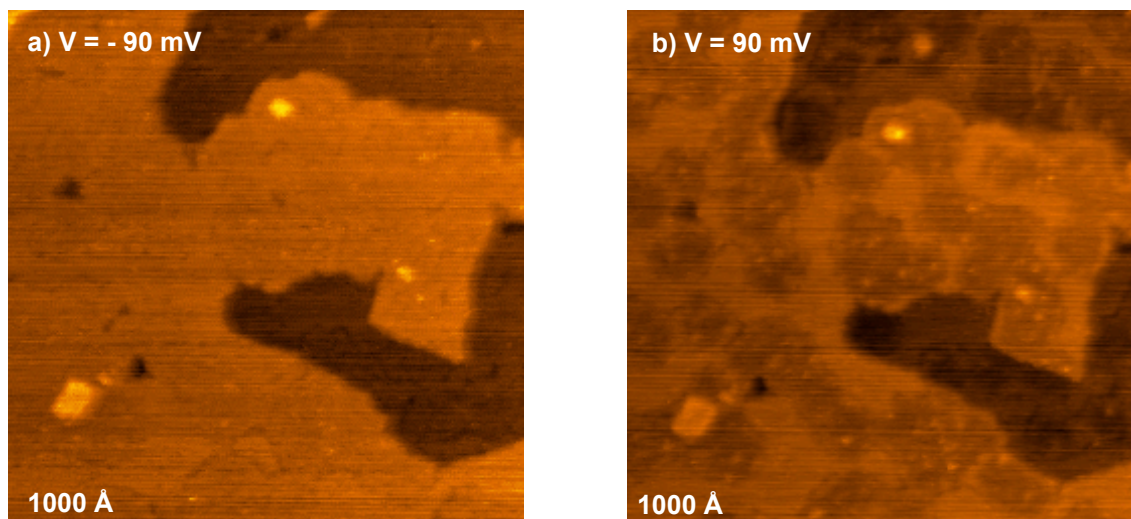
monocapa sobre el sustrato de Cu a 400°C y en presencia de un flujo constante de N, aparecen ciertas estructuras oscuras, casi circulares, con un diámetro medio cercano a los 100 Å (Figura 3.10.b). El espectro AES muestra claramente la presencia de Fe, Cu y N en la superficie. Según aumentamos el tiempo de deposición, la densidad de las islas aumenta, mientras que su tamaño medio permanece constante (Figura 3.10.d). Puesto que la superficie entre islas no parece verse afectada concluimos que las islas deben estar formadas por Fe y N, y que el área entre las islas es simplemente Cu.



**Figura 3.10.** Imágenes STM de las etapas iniciales del crecimiento de Fe y N sobre Cu(001) a 400°C, con espesores que varían entre 0 y 0,6 ML.

El aspecto de estas islas y su altura aparente con respecto a las terrazas de Cu depende drásticamente de los parámetros túnel. La Figura 3.11 muestra dos imágenes del mismo área de la superficie tomadas voltajes bias distintos. Mientras que en un caso las islas apenas se distinguen (Figura 3.11.a), en el segundo caso (Figura 3.11.b) la altura aparente es 0,6 Å por debajo de la superficie. Esto confirma que las islas tienen

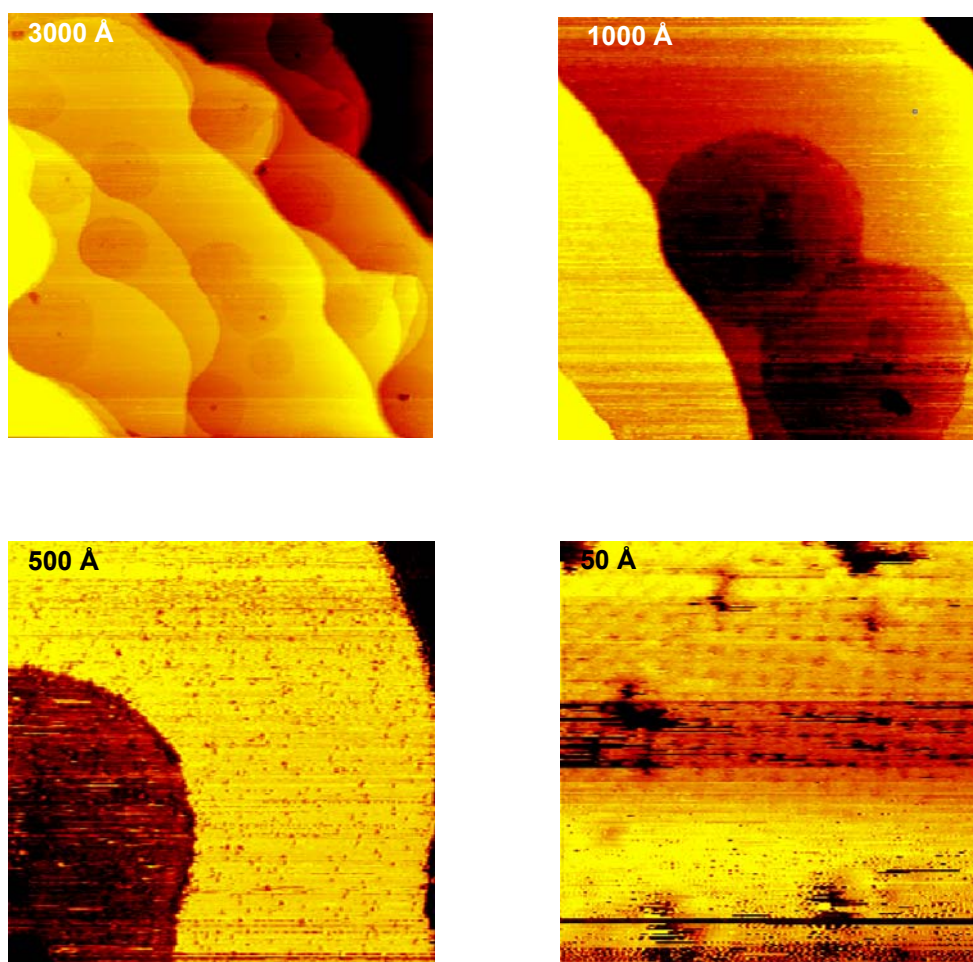
una estructura electrónica diferente (y por consiguiente una composición química distinta) de las terrazas vecinas.



**Figura 3.11.** Dos imágenes STM tomadas con diferentes voltajes de la muestra del mismo área de una superficie de Cu después de depositar 1,9 ML de Fe en presencia de N atómico a 400°C.

Otro detalle experimental que confirma que las islas están formadas por Fe+N reside en la forma que presentan los escalones de la superficie. Mientras que en la Figura 3.10.a los escalones parecen regulares, homogéneos y rectos en una escala pequeña, en la Figura 3.10.c éstos se presentan más irregulares y redondeados, lo que parece indicar un transporte notable de átomos del sustrato sobre la superficie debido probablemente a un proceso de intercambio entre los átomos del sustrato y los átomos que llegan de Fe<sup>112</sup>. Este redondeo del sustrato tras una deposición metálica ha sido observado anteriormente en otros sistemas<sup>113-118</sup> y está asociado con el “intermixing” entre los átomos depositados y los átomos del sustrato por un mecanismo de intercambio. En nuestro caso, los adátomos de Cu así creados se difunden y se acumulan en los bordes de los escalones, provocando un cambio en su forma. La escala de la rugosidad lineal de los escalones viene determinada por el tamaño de las islas de nitruro: durante su avance, los escalones evitan cubrir las islas de Fe-N.



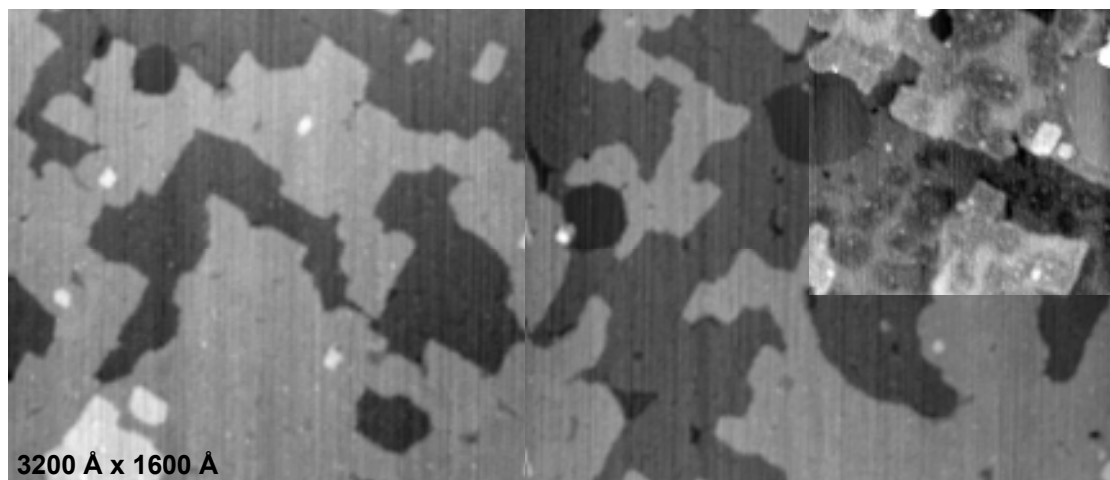


**Figura 3.12.** Imágenes STM de una superficie de Cu(001) tras la evaporación de 0,3ML de Fe<sub>4</sub>N.

El efecto de redondeo del sustrato se observa más claramente en la Figura 3.12, donde se muestran imágenes STM de una película de 0,3 ML. En este caso se observan islas oscuras de unos 600 Å, en cuyo interior pueden apreciarse otras estructuras de tamaño menor (~100 Å). Nótese cómo también en este caso las islas parecen frenar el avance de los escalones. Este ejemplo sirve también para ilustrar la influencia de los ritmos relativos de deposición en la morfología de la película. Mientras que el flujo de N atómico ha sido siempre el mismo, en este caso el ritmo de evaporación de Fe es ligeramente más lento. Ello provoca que, para la misma cantidad de Fe depositado, haya un exceso de N en la superficie. Puesto que en el interior de las islas menores puede resolverse una estructura con simetría p4g(2x2) que, como veremos más adelante, corresponde a la terminación superficial de la fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, suponemos que este exceso de N es el que da lugar a la formación de las islas mayores, formadas entonces por N

adsorbido en la superficie de Cu (que rodea las islas de nitruro). En consecuencia son las islas de N las que frenan el avance de los escalones.

Por todo ello, creemos que el mecanismo de intercambio juega un papel clave en la formación inicial de las películas de nitruro de hierro, cuyo crecimiento podría empezar con el intercambio rápido entre los átomos de Fe depositado y los átomos de Cu del sustrato<sup>119</sup>. Se sabe que la movilidad de los átomos de Cu sobre Cu(001) es muy alta a 400°C, por lo que, una vez extraídos del sustrato, difunden a los escalones existentes. Por otro lado, los átomos de Fe se agrupan en islas en la superficie y el nitrógeno atómico reacciona con estas islas, formando el nitruro de hierro. Como veremos a continuación, según aumenta el recubrimiento el mecanismo de intercambio va disminuyendo notablemente, de modo similar a otros sistemas experimentales tales como el Co/Cu(001) o el Fe/Au(001)<sup>112, 120, 121</sup>. En el caso de terrazas grandes, al incrementarse el recubrimiento, los átomos de Cu expulsados pueden nuclear formando islas sobre la superficie del Cu (no sobre las islas de nitruro) antes de alcanzar los escalones. La Figura 3.13 muestra una imagen STM de una película de 1,6 ML de nitruro de hierro que expone básicamente dos niveles: la superficie del sustrato original con islas de nitruro embebidas; y una primera monocapa que cubre aproximadamente un poco más de la mitad del sustrato (con un pequeño porcentaje de islas de segundo nivel). Esta primera capa está formada por los átomos de Cu expulsados del sustrato, que han nucleado formando islas (casi continuas debido al alto coeficiente de difusión del Cu a 400°C) y por islas de nitruro que se han formado en esta capa de Cu de forma análoga a como lo hacen en el sustrato (la adecuada elección del voltaje bias permite visualizar islas de nitruro de hierro embebidas tanto en el sustrato como en esta primera monocapa). La forma irregular, no compacta, de la segunda capa se debe a que en todo momento los átomos de Cu evitan nuclear sobre las islas de nitruro de la capa inferior. Esto implica que a medida que el recubrimiento de nitruro aumenta, los átomos de Cu disponen de menos sitios donde nuclear por lo que terminan quedando enterrados dentro de la capa de nitruro. Ello explica la ausencia de intermixing para películas mayores de 2-3 ML, como indicaban los datos AES y que confirma la ausencia de contraste químico que se observa en las películas gruesas.

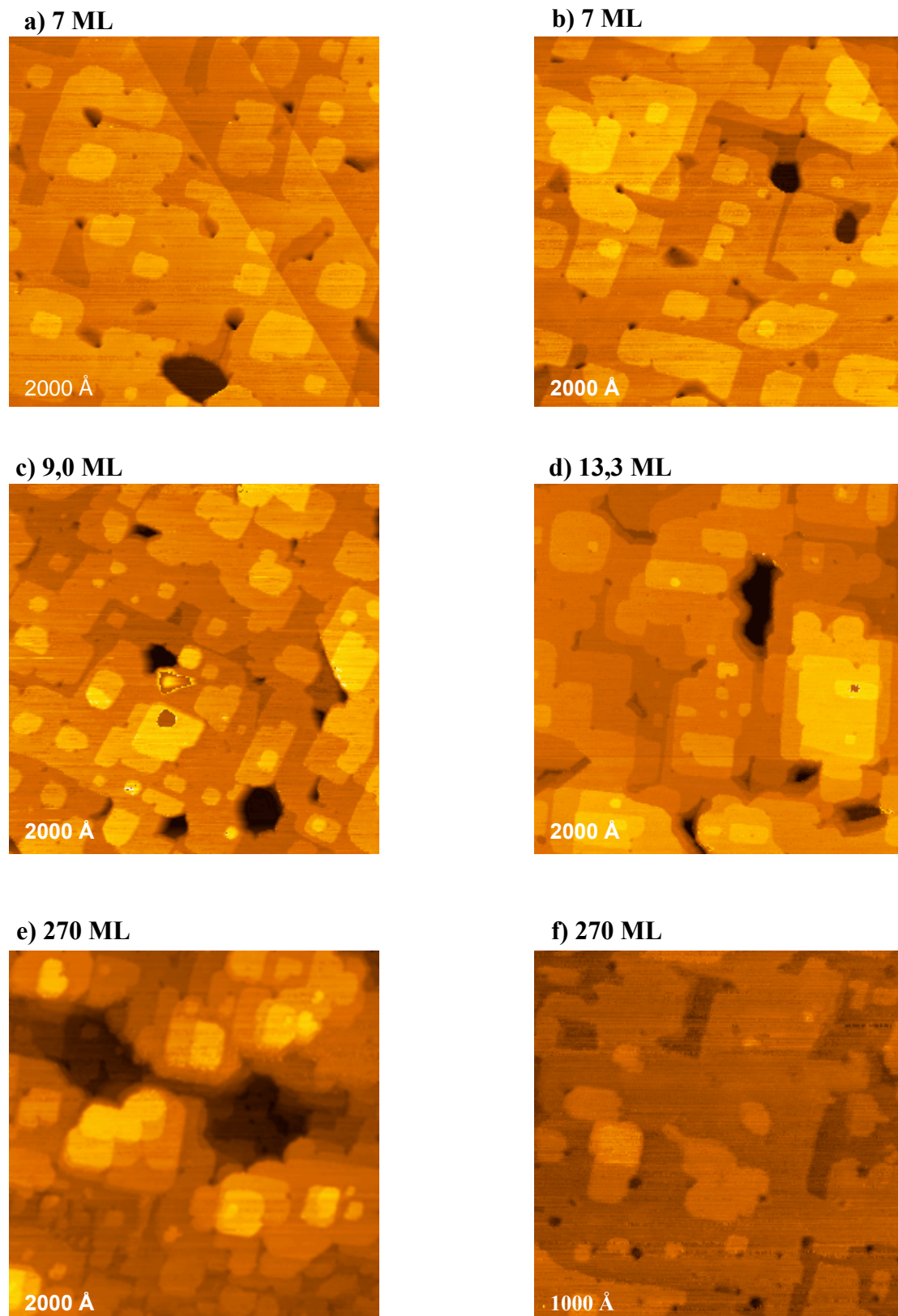


**Figura 3.13.** Mosaico de varias imágenes de 1,6 ML de Fe<sub>4</sub>N sobre Cu(001) a un voltaje túnel de 0,09 V. En el recuadro interior se aumenta la resolución química cambiando el signo del voltaje a -0.09V.

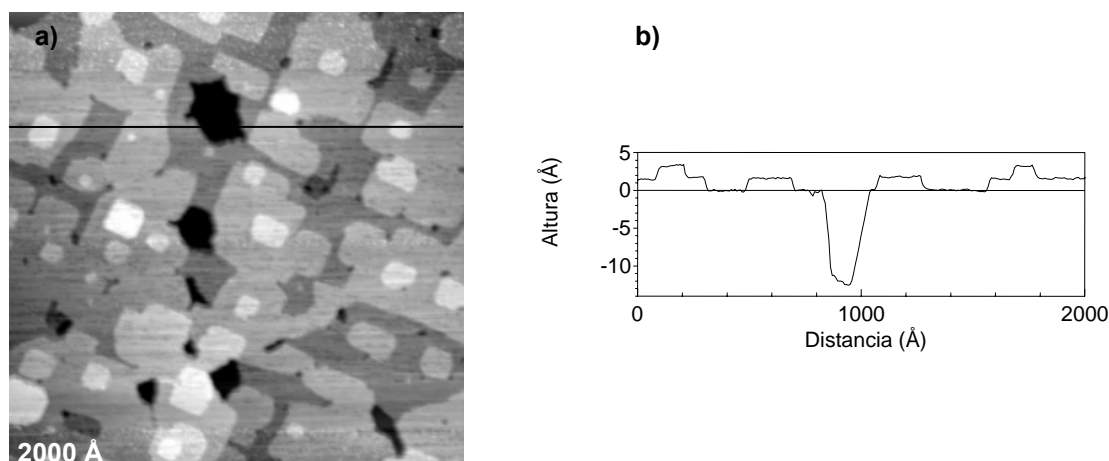
### 3.4.5 Películas gruesas de nitruros de hierro.

Según aumenta la cantidad de Fe y de N depositada, las películas crecen capa a capa. La Figura 3.14 muestra varias imágenes de STM tomadas en películas de grosor creciente, llegando a 270 ML. Observamos que las películas son realmente planas, con muy poca rugosidad, exponiendo simultáneamente tan sólo tres o cuatro niveles (Figura 3.15). Las islas son aproximadamente cuadradas, con sus lados paralelos a las direcciones  $\langle 100 \rangle$ . Incluso después de aumentar el grosor del nitruro hasta 270 ML, las muestras siguen presentando una superficie suave y lisa. En la bibliografía es difícil encontrar rugosidades tan pequeñas en los crecimientos por deposición térmica de películas metálicas. En las tres imágenes se observan algunas dislocaciones y depresiones, cuya profundidad aumenta con su tamaño, pasando de unos pocos a decenas de angstroms. Por medio del STM hemos logrado medir hasta una profundidad de 20 Å, aunque muy probablemente los agujeros lleguen hasta la superficie del sustrato. El origen de estos agujeros (que parecen estar siendo creados continuamente, dado que en cada nivel existen agujeros de muy distinto tamaño), puede deberse a la temperatura del sustrato durante el crecimiento (400°C), muy cercana a la temperatura de descomposición del nitruro. A este respecto, se ha de señalar el estrecho margen de temperaturas que ofrece el diagrama de fases para el nitruro de hierro  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub>.





**Figura 3.14.** Imágenes túnel de una superficie de Cu(001) tras la evaporación (en presencia de N atómico) de: a-b) 7 ML; c) 9 ML; d) 13,3 ML; e-f) 270 ML de Fe.

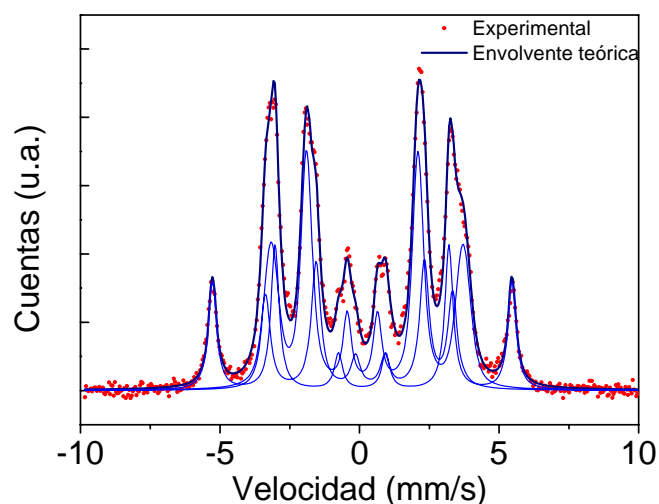


**Figura 3.15.** a) Imagen de una película de 9,0 ML de Fe<sub>4</sub>N sobre Cu (001), b) Perfil donde se comprueba la mínima rugosidad de la muestra, mostrando tan sólo tres o cuatro niveles de terrazas simultáneamente.

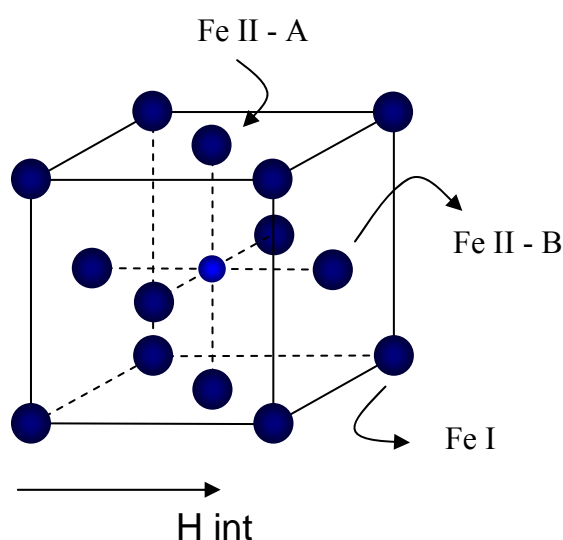
### 3.5 Estructura del $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

Una vez analizada la morfología de los nitruros, se hace necesario determinar la estequiometría de las películas crecidas. La espectroscopía de conversión electrónica de Mössbauer (Figura 3.16) y de rayos X (Figura 3.19) efectuadas sobre otras muestras más gruesas<sup>122</sup>, pero crecidas en idénticas condiciones, muestran que las películas son un compuesto puro y de una sola fase: el  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, confirmando así las suposiciones realizadas anteriormente a partir de los espectros de Auger.

La Figura 3.16 muestra un espectro Mössbauer tomado en una película de 250 Å de espesor. Como se observa, el espectro puede ajustarse tomando tres tipos de átomos de Fe magnéticos distintos e incorporando un pequeño porcentaje (4,8%) de átomos de hierro no magnéticos. Los tres tipos de átomos de hierro corresponden a los átomos de los vértices (Fe<sub>I</sub>) y a los átomos de las caras (Fe<sub>II-A</sub> y Fe<sub>II-B</sub>: en presencia de un campo magnético perpendicular a la dirección (001) éstos dos tipos de átomos no son equivalentes). Los datos obtenidos del ajuste coinciden con los publicados para muestras de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sup>123</sup>.



**Figura 3.16.** Espectro Mössbauer de conversión electrónica de una película de 250 Å de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N sobre Cu (001). En línea azul se muestra la gráfica correspondiente a las componentes Mössbauer de cada tipo de átomo de Fe magnético.



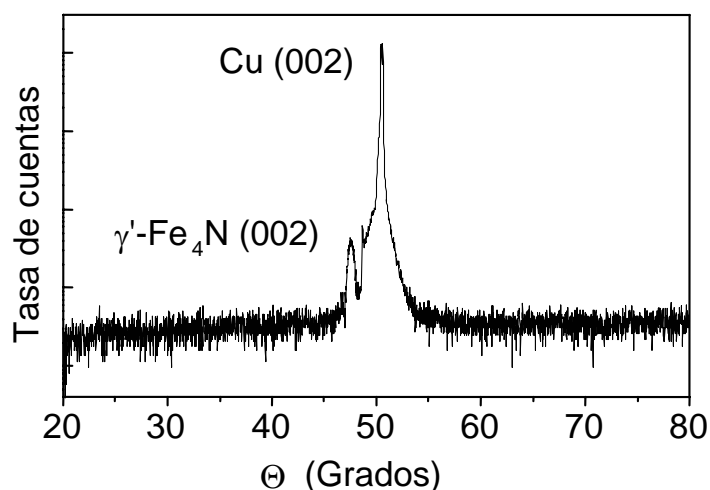
**Figura 3.17.** Detalle de la estructura cristalina del  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N destacando los distintos átomos magnéticos en función de su localización en el cristal.

Componente	Corrimiento del isómero (mm/s)	Campo hiperfino (T)	Desdoblamiento del cuadrupolo (mm/s)	Área relativa (%)
Fe I	0,094	33,27	0,01	24
Fe II – A	0,185	21,32	0,17	48
Fe II – B	0,184	20,76	-0,40	24
Fe NM	0,266	-	1,39	4

**Figura 3.18.** Tabla con el valor de las componentes de Mössbauer para cada tipo de átomo de hierro en una estructura  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

La Figura 3.19 muestra el difractograma de rayos X en la geometría  $\theta$ -2 $\theta$ , tomado exsitu sobre una película de 200 Å de grosor. Los únicos picos visibles pueden ser asignados a la reflexión (002) del sustrato de cobre y a la reflexión (002) del nitruro Fe<sub>4</sub>N. A partir de este difractograma y a otros barridos tomados fuera del plano se pueden determinar los parámetros de red de dentro y fuera del plano. En particular, para este grosor se obtiene que el Fe<sub>4</sub>N está ligeramente distorsionado tetragonalmente, con un parámetro de red de  $a=3,781\text{Å}$  (-0,37%) y un parámetro  $c$  (altura)= $3,806\text{Å}$  (+0,29%). La relación epitaxial que se obtiene entre la película de nitruro y el sustrato de cobre es:

$$\begin{aligned} &[001]_{\gamma'} \parallel [001]_{\text{Cu}}, \\ &(001)_{\gamma'} \parallel (001)_{\text{Cu}}. \end{aligned}$$

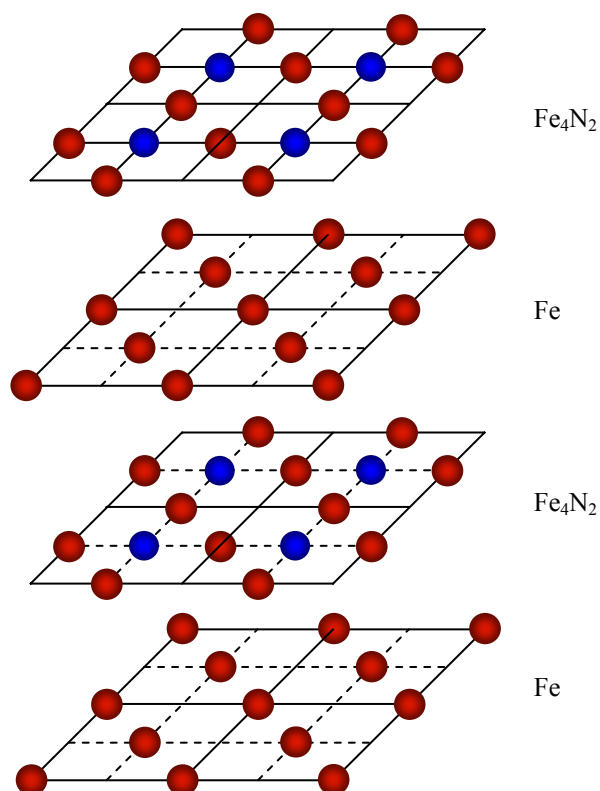


**Figura 3.19.** Difractograma de Rayos X de una película de 250 Å de Fe<sub>4</sub>N sobre Cu(100).

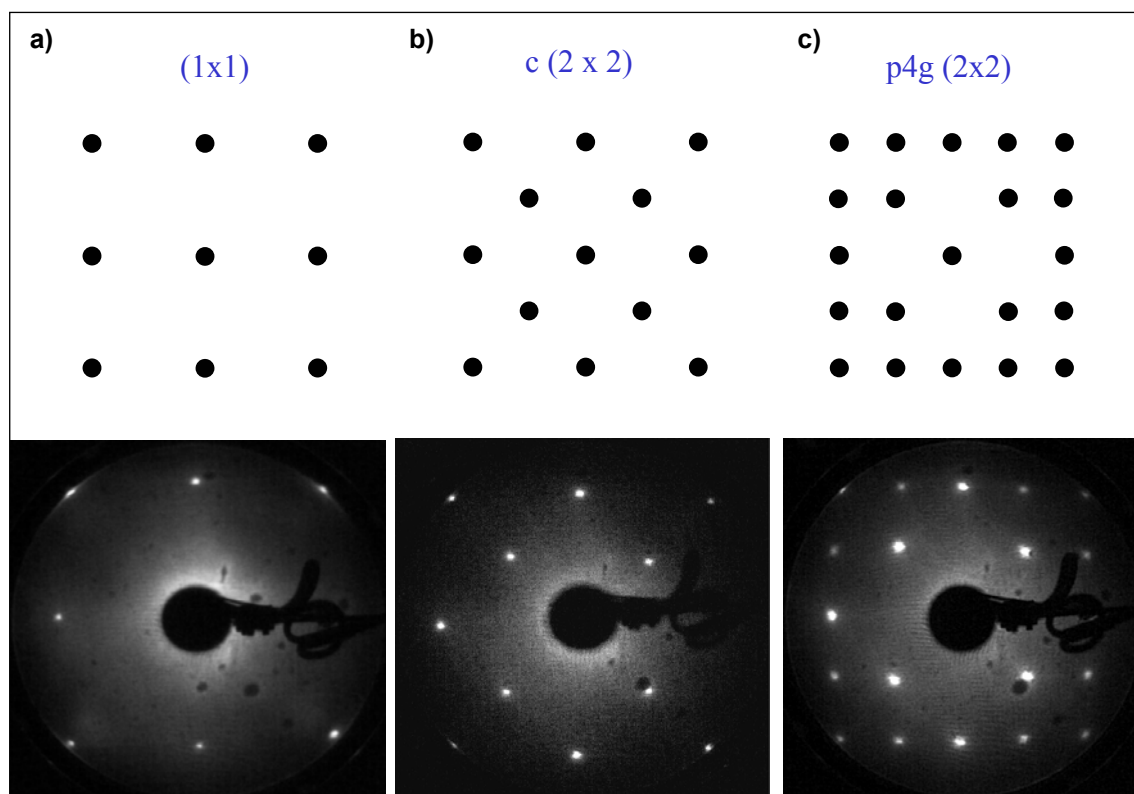
### 3.6 La superficie del $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N(001).

En la dirección [001] el  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N se puede ver como una serie de dos planos de composiciones diferentes que se alternan. Observando con atención la Figura 3.20, se comprueba que hay planos que están compuestos exclusivamente por átomos de Fe que adoptan una disposición cuadrada, con una celda unidad de tamaño  $d_{\text{Fe}}=2,683\text{ Å}$ . Comparando dicho tamaño con el de la celda unidad del Cu ( $d_{\text{Cu}}=2,556\text{ Å}$ ), si la superficie del nitruro terminara en este plano, correspondería a una terminación (1x1) respecto a la celda unidad del sustrato de cobre. Por otra parte, también hay planos que contienen átomos de Fe y de N (en la proporción Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub>). La celda unidad de superficie

de este plano se puede describir como una  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} R45^\circ$ , o también  $c(2 \times 2)$ , con respecto a la celda unidad del sustrato de cobre. En cualquier caso debido a la longitud de penetración de dos a tres monocapas de los electrones LEED, sería de esperar siempre un patrón LEED  $c(2 \times 2)$  independientemente de que la superficie acabara en un plano de Fe o un plano de Fe-N. No obstante durante el crecimiento de las películas de nitruro de hierro sobre Cu(001), se han registrado dos tipos diferentes de patrón de difracción LEED: el patrón esperado  $c(2 \times 2)$  y un patrón de simetría  $p4gm(2 \times 2)$ , que se muestran en la Figura 3.21.



**Figura 3.20.** Esquema de la estructura cristalina de las distintas capas de un cristal de Fe<sub>4</sub>N en la dirección (001), mostrando la alternancia de planos de Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub> y de Fe.

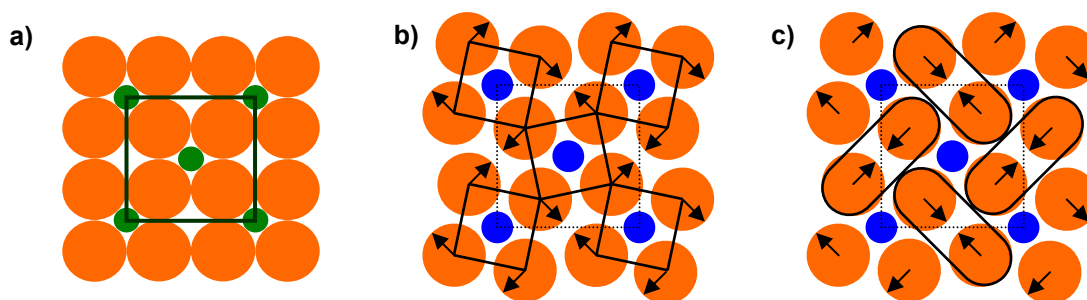


**Figura 3.21.** Patrón de difracción LEED (esquemático y experimental: 110 eV) de: a) Una superficie limpia de Cu (001); b) Una superficie c(2x2) de una película de 7 ML de Fe<sub>4</sub>N sobre Cu(001); c) Una superficie p4gm(2x2) de una película de 5 ML de Fe<sub>4</sub>N sobre Cu (001).

El estudio de las reconstrucciones superficiales ha centrado el interés de numerosos grupos de investigación durante los últimos treinta años<sup>124, 125</sup>. La importancia de las mismas ha quedado patente: influyen en la reactividad superficial, determinan caminos cinéticos y controlan el transporte de la carga electrónica y el spin a través de las interfases. En general, en los semiconductores dichas reconstrucciones se originan con el objetivo de reducir la densidad de los “dangling bonds” y en los metales con el fin de maximizar la densidad superficial<sup>126</sup>. Sin embargo, a pesar de los esfuerzos, los mecanismos impulsores de numerosas reconstrucciones aún no han sido identificados.

Uno de los ejemplos más antiguos de reconstrucción de una superficie metálica FCC (001) lo constituye la reconstrucción (2x2)p4gm<sup>127</sup>, también conocida como reconstrucción del reloj. Ha sido observada en diferentes sistemas: en capas ligeras de adsorbatos (C/Ni(001)<sup>127, 128</sup>, O/Rh(001)<sup>129</sup>), en aleaciones bidimensionales (Pd/Cu(001)<sup>130</sup>), o en películas ultradelgadas de hierro crecidas sobre Cu(001)<sup>131</sup> (En este último sistema, la superficie reconstruida es ferromagnética por debajo de -23°C,

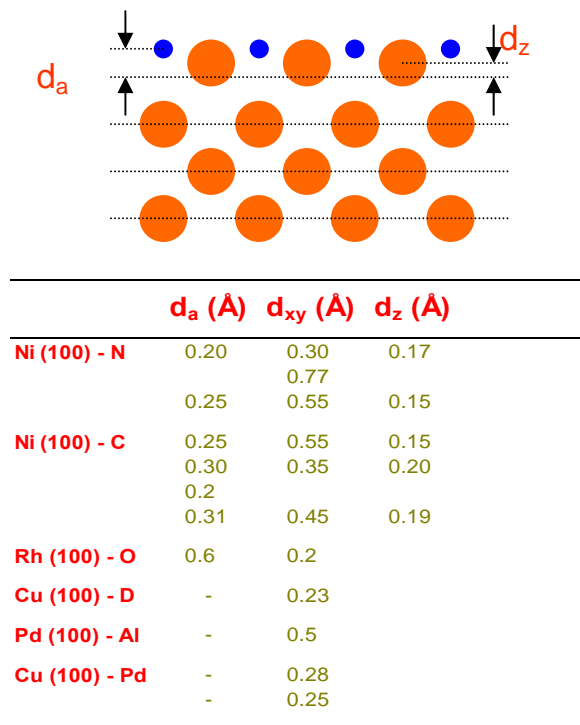
mientras que el resto de la película fcc de Fe es no magnética<sup>132</sup>). La distribución atómica de la superficie correspondiente a la reconstrucción del reloj se puede describir como la rotación de unidades cuadradas de cuatro átomos de hierro alrededor de un vector normal a la superficie con el N en el centro (Figura 3.22.b). Alternativamente se puede interpretar como la formación de cadenas de dímeros de Fe en dos direcciones perpendiculares que se entrelazan (Figura 3.22.c).



**Figura 3.22.** Dibujo esquemático de las posiciones atómicas de las dos terminaciones superficiales del nitruro de hierro Fe<sub>4</sub>N: a) c(2x2); b) p4gm(2x2) interpretada como una rotación en el plano de los átomos de Fe; c) p4gm(2x2) vista como una formación de cadenas de dímeros de Fe.

En relación al patrón de difracción LEED, la superestructura p4gm es equivalente a una estructura 2x2, pero caracterizándose por la ausencia de los puntos de orden  $\frac{1}{2}$ , debido a la existencia de dos planos de deslizamiento perpendiculares que producen la extinción sistemática en el factor de estructura de los puntos de orden  $\frac{1}{2}$  a lo largo de las direcciones  $\langle 110 \rangle$ .

En la Figura 3.23 se ofrece un resumen de los datos obtenidos en la literatura en relación a la distribución geométrica de los átomos en dicha reconstrucción. Con el fin de comparar el efecto de la reconstrucción en los diferentes sistemas, se han definido tres parámetros, donde  $d_a \equiv$  distancia vertical entre los átomos del adsorbato y los átomos del sustrato (antes de la reconstrucción);  $d_z \equiv$  desplazamiento vertical de los átomos del sustrato respecto a la posición anterior a la reconstrucción; y  $d_{xy} \equiv$  desplazamiento en el plano de la superficie de los átomos del sustrato debido a la reconstrucción.

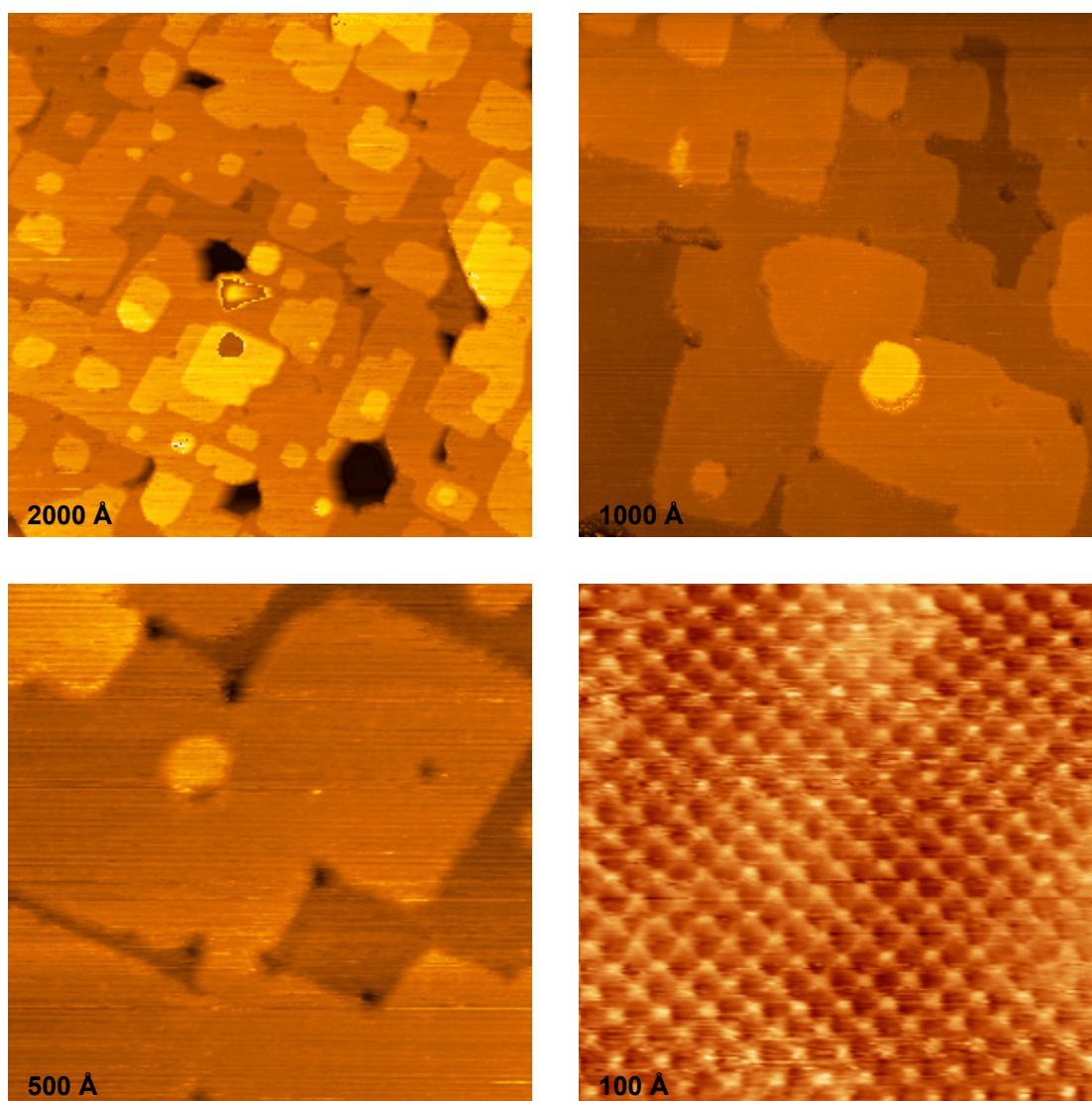


**Figura 3.23.** Esquema de la geometría de las primeras capas de un sólido cuya superficie presenta la reconstrucción p4gm y tabla resumen de las principales distancias geométricas de la reconstrucción en varios sistemas<sup>127-130, 133</sup>.

En la literatura se encuentran diversas propuestas de mecanismos físicos que dan lugar a la reconstrucción p4gm. En los adsorbatos tales como C<sup>127</sup> o N<sup>133</sup> sobre Ni(001), se ha propuesto que la formación de un quinto enlace con los átomos del sustrato en la subcapa acerca los adsorbatos un poco más a la superficie. Ello se traduce en un estrés superficial compresivo sobre la superficie, que se relaja mediante la reconstrucción p4gm<sup>134</sup>. En las aleaciones metálicas, la presencia de una segunda capa corrugada juega un papel esencial en la reconstrucción<sup>130</sup>. Por último, cálculos de primeros principios muestran que las capas de metal aisladas con simetría (001) son inestables (aunque con una barrera energética) hacia esta reconstrucción atómica<sup>135</sup>.

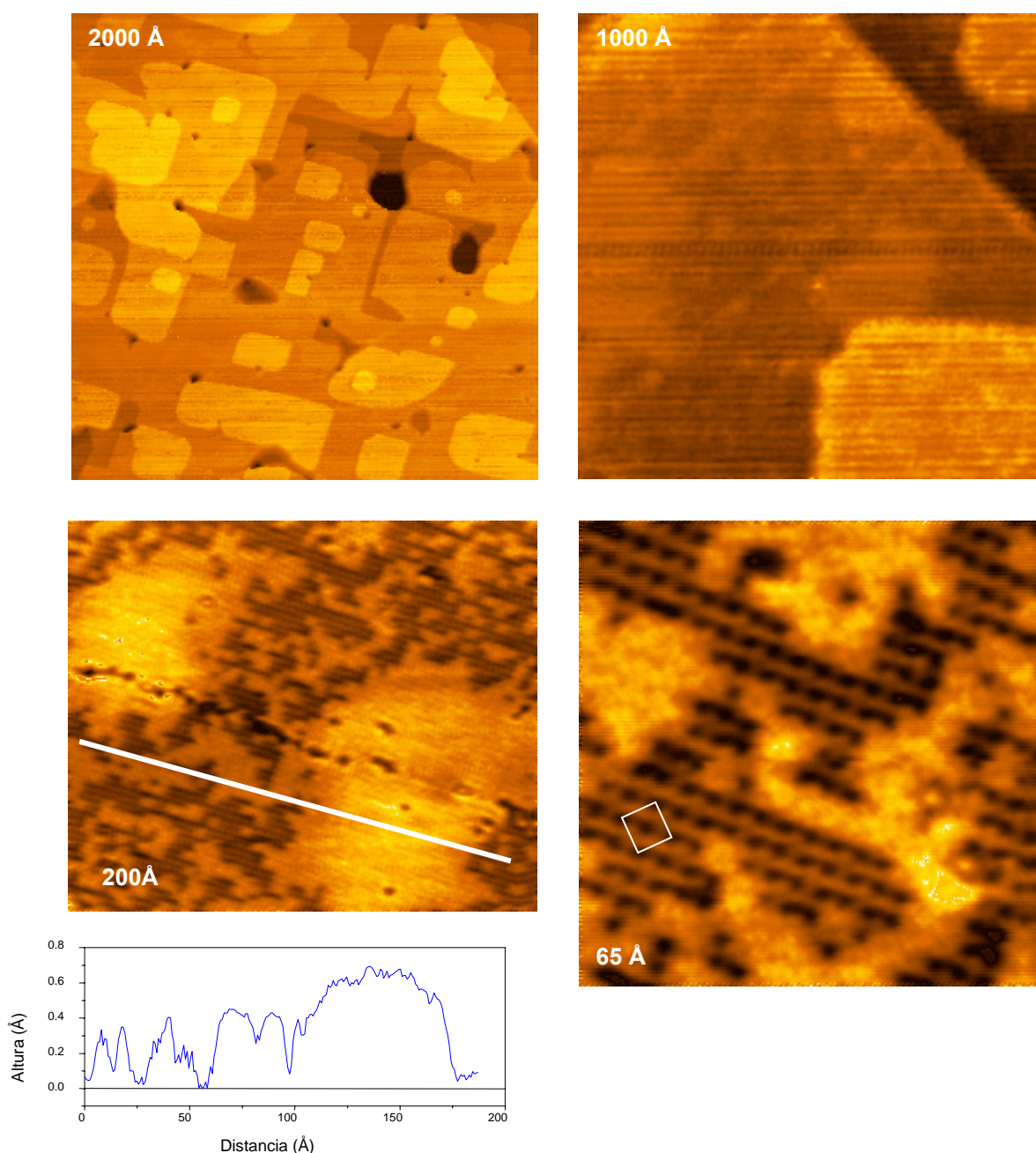
Tras esta breve introducción bibliográfica, se va a abordar el estudio de dicha reconstrucción en las películas de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N sobre Cu(001). Con el fin de comparar las terminaciones superficiales, la Figura 3.24 y la Figura 3.25 muestran varias imágenes de tamaño decreciente de superficies que muestran la terminación superficial c(2x2) y la reconstrucción p4gm, respectivamente.





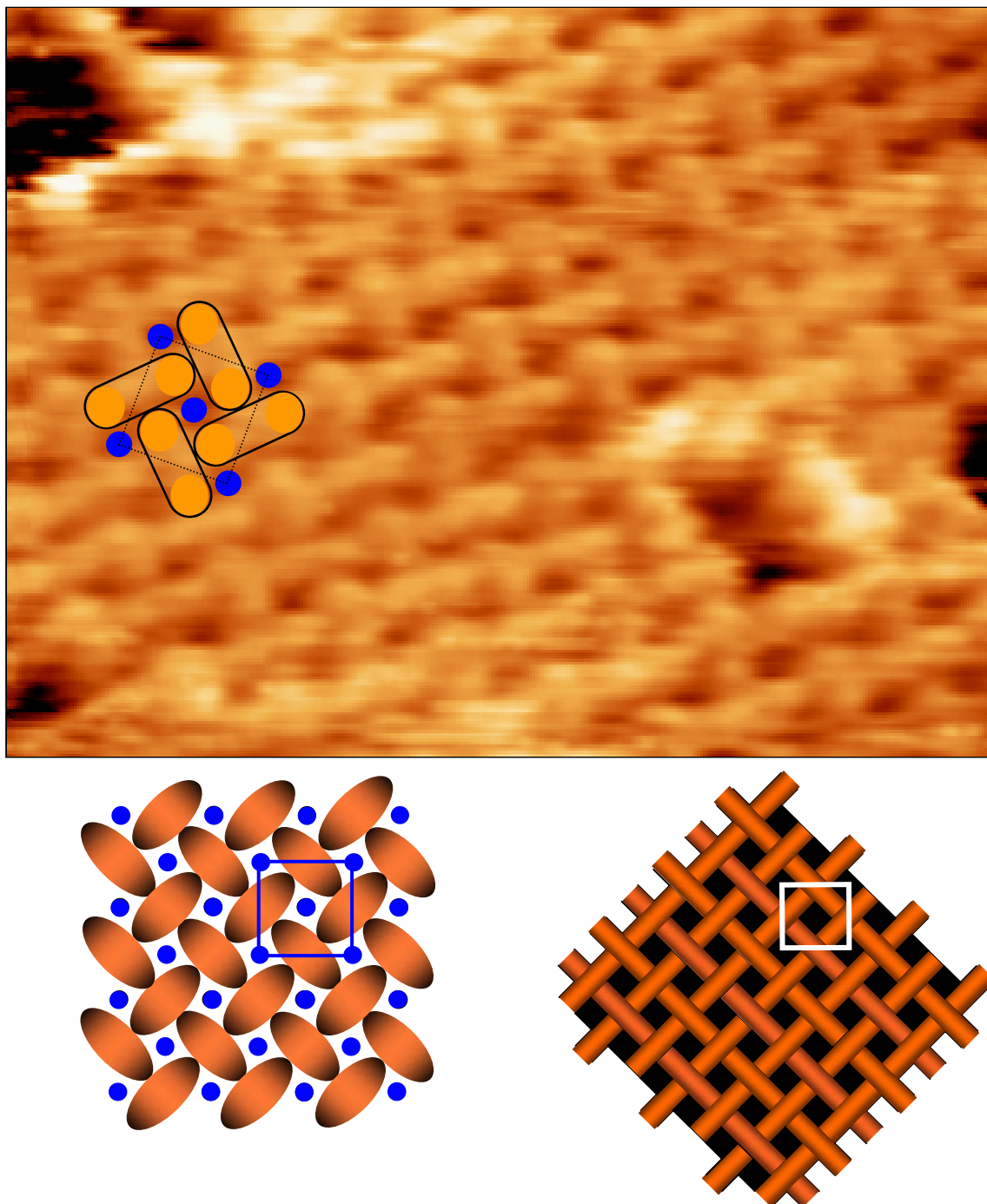
**Figura 3.24.** Imágenes STM de una película de 6 ML de Fe<sub>4</sub>N sobre Cu(001) que muestra la terminación superficial c(2x2).

Morfológicamente, a escalas relativamente grandes, no se aprecian notables diferencias entre ambas superficies. Al disminuir la escala, en las imágenes de las muestras con patrón LEED c(2x2) podemos llegar a ver la simetría cuadrada (2x2) a partir de la imagen con resolución atómica de la Figura 3.24 (parámetro de red  $a=3,83\text{\AA}$ , frente a  $3,80\text{\AA}$  esperados para el N en  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N). Las películas p4gm (2x2) no son homogéneas, distinguiéndose zonas más claras, con una corrugación aparente de  $0,4\text{-}0,6\text{\AA}$  (donde es difícil obtener resolución atómica) y zonas más oscuras donde en las imágenes con resolución atómica vemos un entrelazado con simetría p4gm (Figura 3.25).



**Figura 3.25.** Imágenes STM de una superficie de 7ML de Fe<sub>4</sub>N sobre Cu(001) que muestra la reconstrucción p4gm(2x2).

La Figura 3.26 muestra una ampliación de esta zona, donde puede verse que este entrelazado es compatible con la disposición de los átomos en la reconstrucción del reloj, si suponemos que los puntos negros corresponden a los átomos de N.

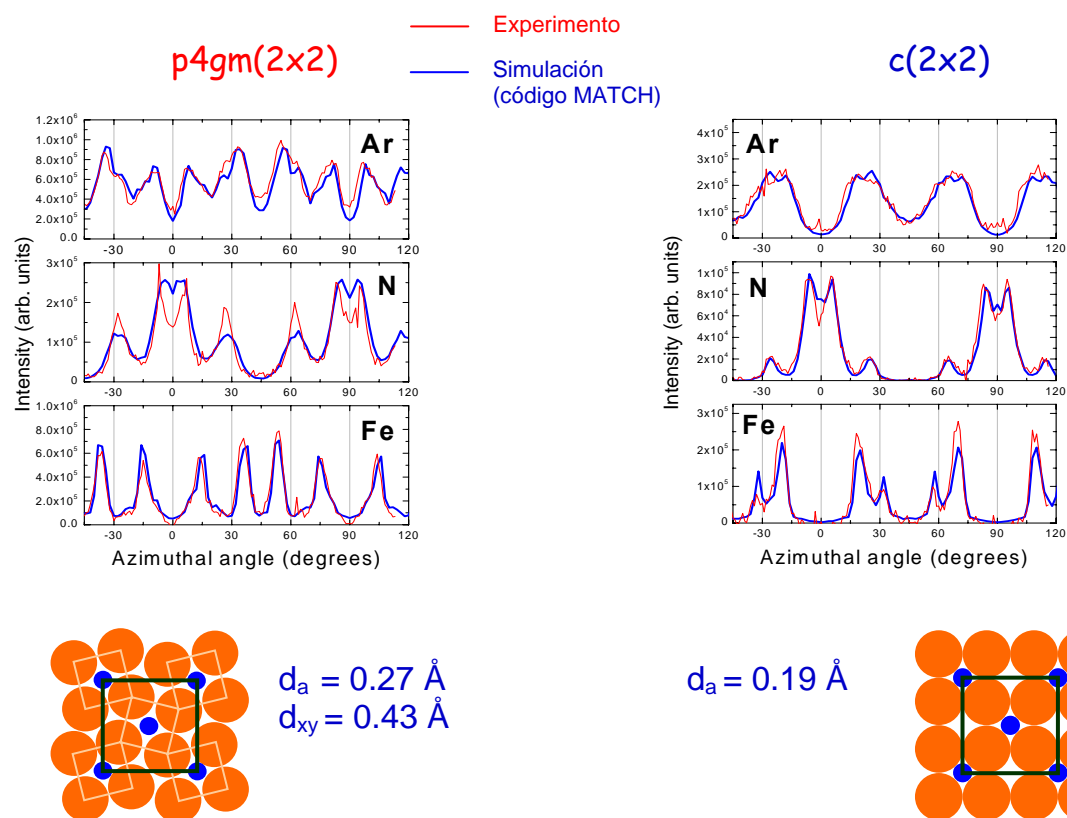


**Figura 3.26.** Imagen STM ( $V = 0,3$  V;  $I = 1,3$  nA) y esquemas gráficos del entrelazado propio de la reconstrucción p4gm(2x2) y su identificación con la reconstrucción del reloj. Los átomos de N se representan en azul y los átomos de Fe en naranja.

Sin embargo, a partir de las imágenes túnel no pueden deducirse las verdaderas posiciones atómicas. Para ello se han realizado medidas LEIS en los dos tipos de muestras. Midiendo la dependencia azimutal de la intensidad de los picos de Ar, Fe y N y comparando los resultados con simulaciones basadas en el código MATCH<sup>72, 136</sup> es posible determinar las posiciones atómicas de las terminaciones superficiales c(2x2) y p4gm(2x2). La Figura 3.27 muestra los datos experimentales y el mejor ajuste posible:

\* En la terminación superficial c(2x2) los átomos de hierro no sufren un desplazamiento lateral. Los sitios de adsorción de los átomos de N son los huecos de simetría cuatro, a una altura  $d_a = 0,19 \pm 0,05$  Å sobre el plano de Fe.

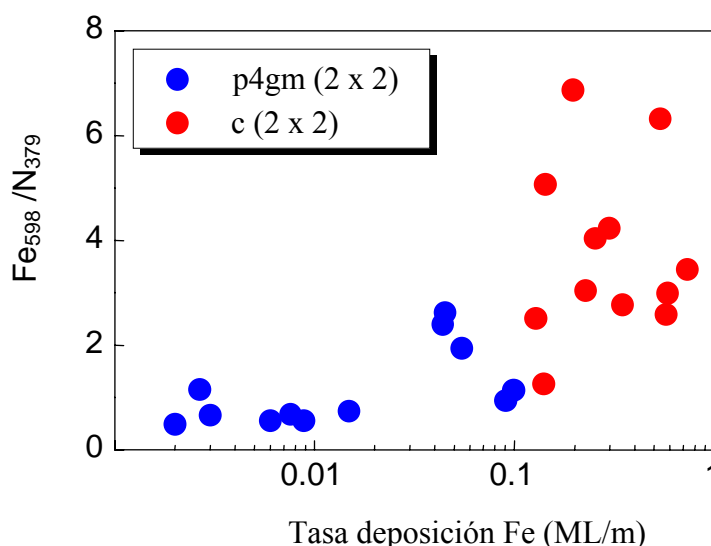
\* En la reconstrucción p4gm(2x2) aparece un desplazamiento lateral de los átomos de Fe en las direcciones  $\langle 110 \rangle$  de  $0,43 \pm 0,05$  Å. Los sitios de adsorción de los átomos de N son los huecos de simetría cuatro, a una altura de  $0,27 \pm 0,05$  Å sobre el plano de Fe. Por tanto, corresponde a la reconstrucción del reloj.



**Figura 3.27.** Intensidad LEIS frente al ángulo azimutal de una superficie p4g(2x2) y de una superficie c(2x2) de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N (Rojo: resultados experimentales; azul: ajuste MATCH). Esquemas: Posiciones geométricas de los átomos en las superficies respectivas obtenidas a partir del ajuste MATCH.

Como hemos visto, el  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N a lo largo de la dirección (001) consta de capas alternadas de Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub> y Fe<sub>4</sub>, ambas de simetría cuadrada. Ahora bien, los datos LEIS indican que la superficie es químicamente homogénea, presentando siempre la terminación Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Por tanto, ninguna muestra presenta la terminación superficial Fe<sub>4</sub>. Confirmando esta afirmación, la morfología superficial de las películas epitaxiales de las muestras antes comentadas ofrecen siempre en las imágenes STM terrazas lisas y electrónicamente homogéneas. ¿Cuál es el origen entonces de la reconstrucción?

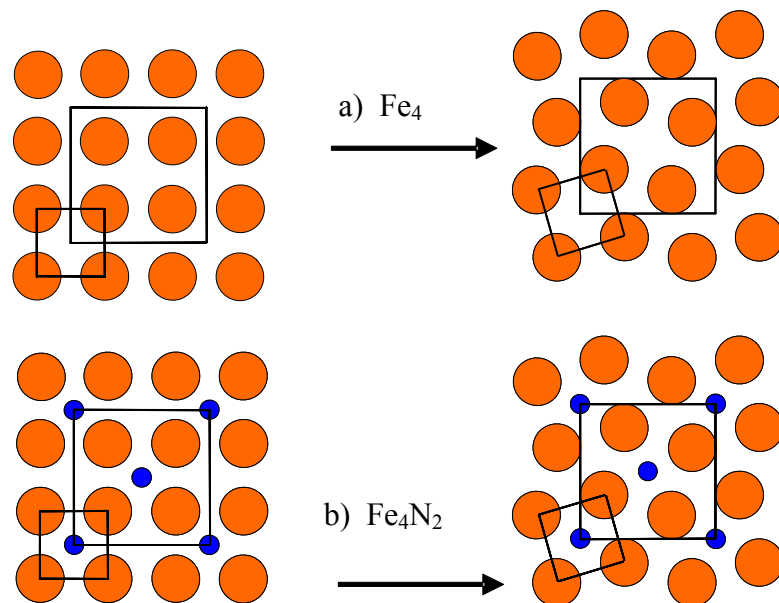
Aunque las medidas LEIS indican que la relación atómica N/Fe en la última capa es la misma para ambas superficies: la p4gm(2x2) y la c(2x2), los datos AES muestran sistemáticamente una mayor cantidad de N en la últimas capas de la superficie de la reconstrucción p4gm(2x2) que en la terminación superficial c(2x2). Al representar gráficamente el cociente entre el pico de AES de altas energías del Fe (598 eV) y el pico AES del N (379 eV) frente al ritmo de deposición del Fe, manteniendo el ritmo de deposición del N constante (Figura 3.28), se comprueba que cuando dicho ritmo es bajo y, por tanto, el cociente Fe/N es bajo, el patrón LEED es p4gm(2x2) mientras que cuando la tasa se eleva y el cociente aumenta, el LEED es c(2x2). En definitiva, la cantidad relativa de nitrógeno se presenta como un actor clave en el mecanismo de la reconstrucción. (Por otra parte, en relación al espesor, en las muestras con un recubrimiento menor a una monocapa siempre se ha medido un patrón p4gm(2x2)).



**Figura 3.28.** Cociente de las transiciones Auger del Fe<sub>598</sub> y el N<sub>379</sub> frente al ritmo de deposición de Fe. En color azul se representan las muestras con un patrón LEED p4gm y en color rojo las muestras con un patrón LEED c(2x2).



Con el fin de comprender la naturaleza de la reconstrucción y los mecanismos que dirigen la misma, se han realizado diversos cálculos teóricos en el contexto de la Teoría del Funcional de la Densidad<sup>82</sup>, mediante el programa SIESTA<sup>81</sup>.

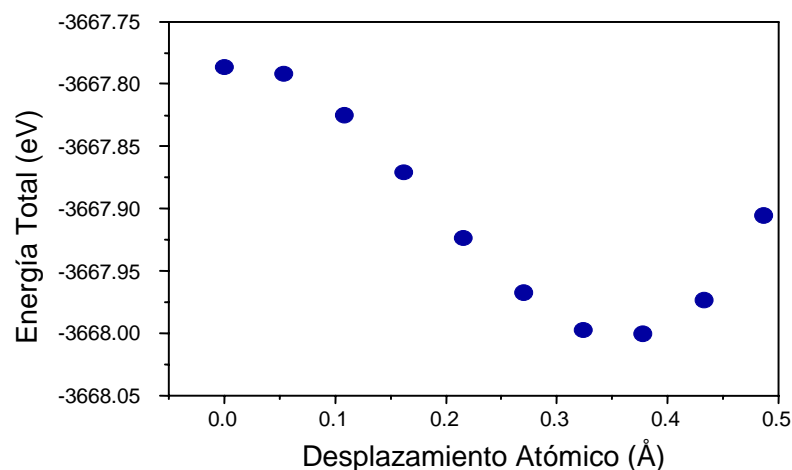


**Figura 3.29.** a) Reconstrucción p4gm(2x2) de una superficie de Fe<sub>4</sub>; b) Reconstrucción p4gm(2x2) de una superficie de Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub>

Se ha comenzado simulando la estructura de volumen del  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, obteniéndose de los cálculos de las energías totales un parámetro de red de equilibrio  $a_{3D}=3,82$  Å, resultado que difiere en un 0,7% del valor experimental  $a_{3D-exp}=3,79$  Å<sup>72</sup>. Asimismo, los momentos magnéticos calculados de los dos tipos de átomos de Fe son  $2,99 \mu_B$  y  $2,29 \mu_B$ , frente a los valores experimentales respectivos de  $2,98 \mu_B$  y  $2,01 \mu_B$ <sup>96</sup>.

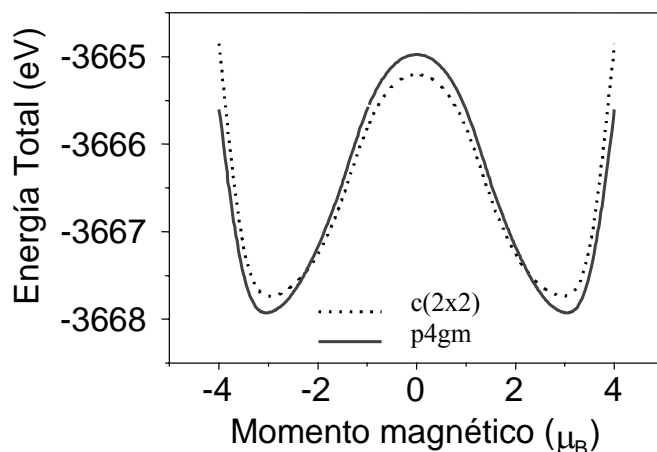
A continuación se ha estudiado la superficie del  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, tomando como primer sistema modelo un plano aislado de Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub>(001) y otro plano aislado de Fe<sub>4</sub> (véase Figura 3.29). Centrándonos en el plano de Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, obtenemos que su parámetro de red de equilibrio es  $a_{2D}=3,65$  Å. Si imponemos en la simulación  $3,82$  Å (el parámetro de red del volumen) como parámetro de red, podemos suponer que va a estar sometido a un estrés considerable, un factor que podría ser clave en la reconstrucción. En la Figura 3.30 se observa que la energía del plano de Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (con  $a_{inicial} = a_{3D}$ ) muestra un mínimo bien definido en función del valor de los desplazamientos laterales de los átomos de Fe, obteniéndose para un valor de  $0,36 \pm 0,05$  Å, una ganancia de energía de  $220$  meV por celda unidad. En consecuencia, el plano minimiza su energía reconstruyendo en la

estructura p4gm cuando se parte del parámetro de red del sólido. Ahora bien, si se repite el cálculo tomando como parámetro de red inicial el de equilibrio ( $a_{\text{inicial}}=a_{\text{equilibrio-2D}}$ ) el plano de Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub> también reconstruye con un desplazamiento de 0,319 Å. Ello demuestra que el estrés no es el mecanismo responsable de esta reconstrucción.

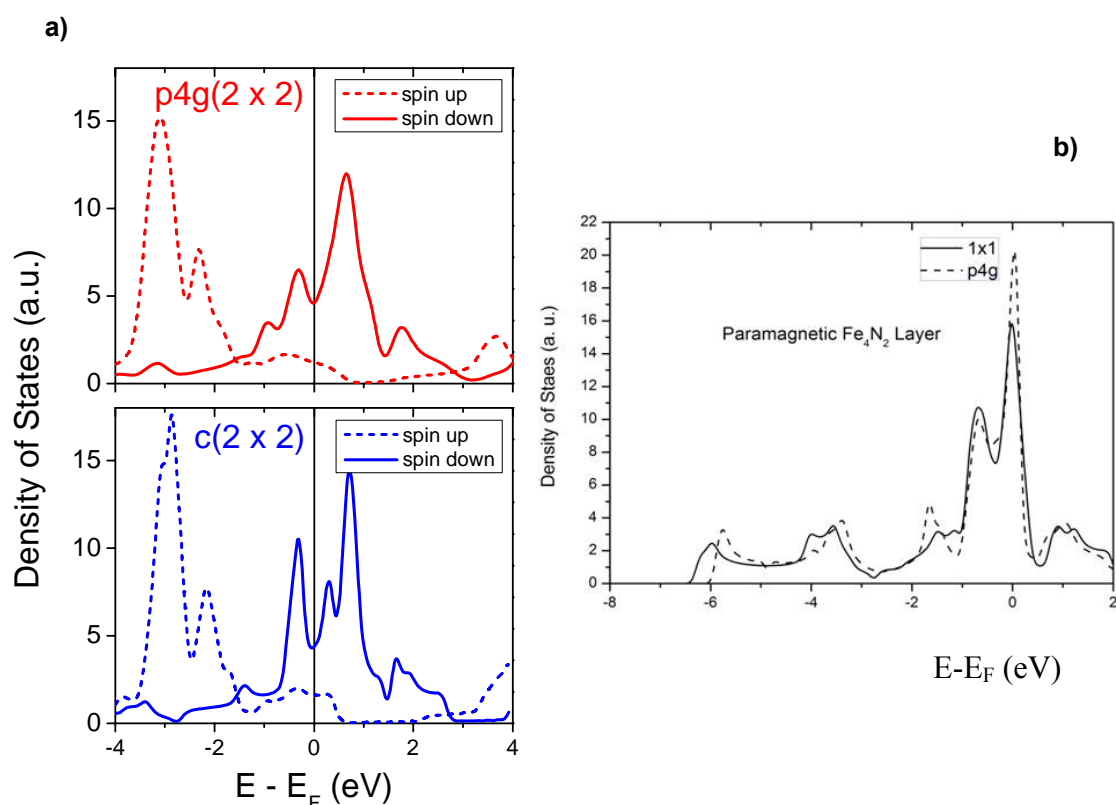


**Figura 3.30.** Variación de energía en función del desplazamiento atómico para una superficie de Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. La configuración inicial corresponde a la constante de red de equilibrio calculada para el sólido Fe<sub>4</sub>N.

Por otra parte, las películas de nitruro de hierro son ferromagnéticas, por lo que una siguiente pregunta en el estudio del mecanismo de la reconstrucción giraría en torno a la influencia del magnetismo. Cambiando artificialmente el momento magnético de los átomos de hierro en un plano de Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, observamos que el sistema minimiza su energía total cuando el momento magnético es de 2,98  $\mu_B$  por átomo de hierro (Figura 3.31). De hecho, las simulaciones donde se anula el momento magnético no muestran la reconstrucción p4gm, lo que indica el papel clave que juega el ferromagnetismo. Obsérvese que la diferencia en energía entre la c(2x2) y la p4gm es mínima, frente al cambio de energía producido por el magnetismo. Se ha calculado la densidad de estados frente a la energía para un plano de Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub> para los dos tipos de terminaciones superficiales, la c(2x2) y la p4gm(2x2). Cuando el sistema es magnético (Figura 3.32.a), la reconstrucción p4gm(2x2) presenta una menor densidad de estados cerca del nivel de Fermi, lo que resulta en una superficie más favorable en energía total que la terminación superficial c(2x2). Por el contrario, al realizar los cálculos para un plano de Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub> no magnético (Figura 3.32.b), la terminación superficial c(2x2) es la más estable energéticamente porque la densidad de estados al nivel de Fermi es más baja que para la p4gm (2x2).



**Figura 3.31.** Energía total por celda unidad de un plano de Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub>(001) en función del momento magnético por átomo de Fe cuando la superficie reconstruye en una estructura p4gm (2x2) (línea continua) y cuando la superficie es una c(2x2) (línea de puntos).



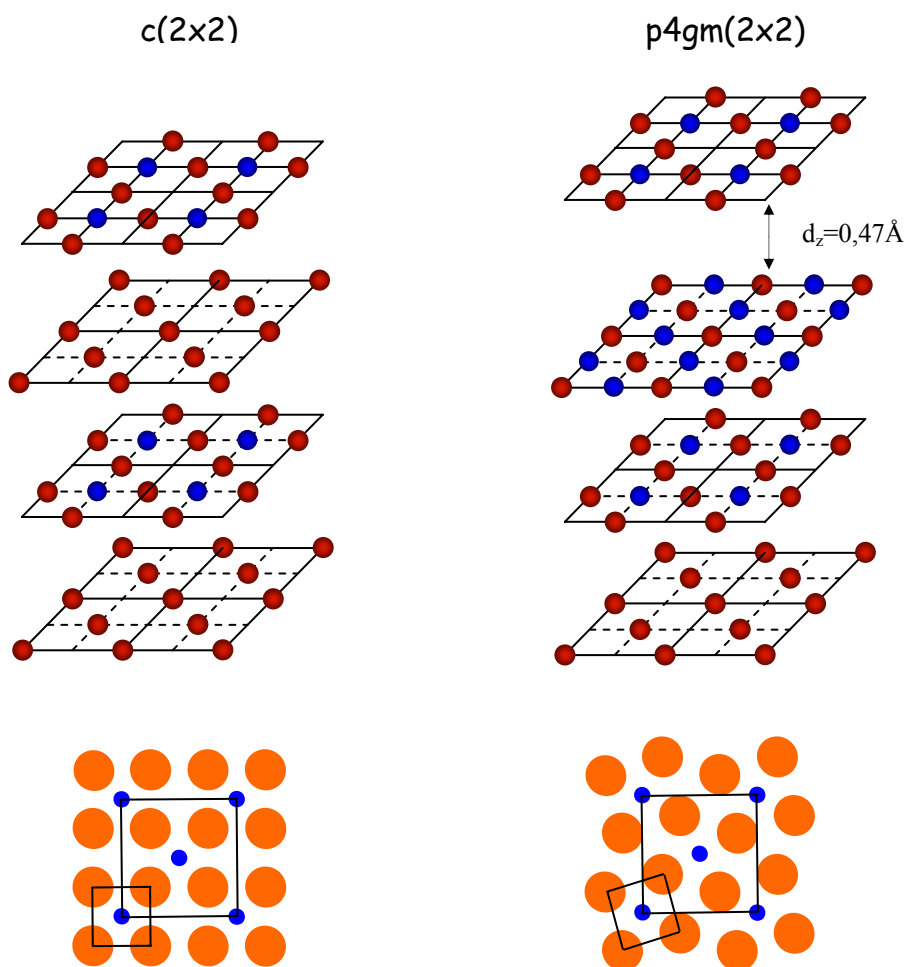
**Figura 3.32.** Densidad de estados frente a  $E-E_F$  de un plano de Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub>: a) Magnético con simetría p4gm(2x2) (línea roja) y con simetría c(2x2) (línea azul); b) Paramagnético con simetría p4gm(2x2) (línea de puntos) y con simetría c(2x2) (línea continua).



Por otra parte, si se realiza una simulación de un plano de Fe<sub>4</sub>, se observa que también reconstruye, con un desplazamiento lateral de los átomos de Fe de 0,60 Å y con una ganancia de energía de 520 meV por celda unidad.

El siguiente paso ha consistido en calcular la estructura de películas de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N de diferentes grosores. En particular, para películas con la composición ideal del nitruro cristalino (Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub>-Fe-Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) no se ha obtenido reconstrucción si la estructura termina en una capa Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub> o en una capa de Fe<sub>4</sub> cubierta con nitrógeno adsorbido. En cambio, si reconstruye si termina en una capa de Fe. Sin embargo, esto no puede ser la explicación de que unas veces la superficie reconstruya y otras no, porque este resultado teórico contradice varios de nuestras observaciones experimentales, dado que: a) Según los datos de LEIS siempre hay nitrógeno en los nitruros con superficie p4gm(2x2); b) Estas muestras siempre presentan un ratio Fe/N de AES menor que las c(2x2); c) Sabemos de múltiples experiencias que el nitrógeno tiende a flotar a la superficie. Por tanto, hay que pensar en alguna otra circunstancia adicional que explique la reconstrucción.

Si, guiados por los datos AES, saturamos con nitrógeno la capa por debajo de la superficie de Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub> de tal forma que la composición de las últimas capas sea (Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub>-Fe<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub>), entonces la superficie sí reconstruye con simetría p4gm(2x2) (Figura 3.33). Esto explica todos nuestros resultados experimentales. En este caso, la cantidad de nitrógeno en la última capa es la misma para las estructuras teóricas propuestas Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub>-Fe-Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (c(2x2)) y Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub>-Fe<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (p4gm(2x2)), pero la cantidad total de nitrógeno que se detectará por medio de AES de altas energías será mayor en la estructura Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub>-Fe<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, debido a que los electrones Auger de altas energías tienen una penetración de varias capas. Los resultados indican además que la subcapa de Fe<sub>4</sub>N<sub>4</sub> desacopla la superficie del sólido (debido a la presencia de nitrógeno extra) una distancia en la dirección (001) de  $d_z = 0,47\text{Å}$ , y, en consecuencia, la última capa se comporta de manera análoga a una capa 2D de Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, reconstruyendo y dando lugar a la estructura (2x2)p4gm. Los cálculos también muestran que cuando el nitrógeno adsorbido por la segunda capa no satura la misma, la superficie no reconstruye.



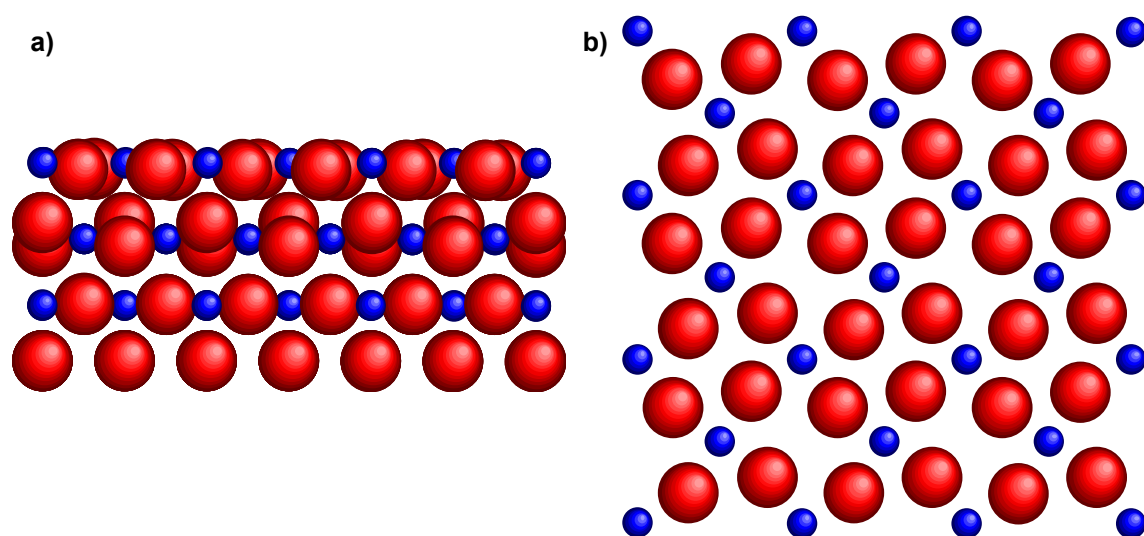
**Figura 3.33.** Esquema del perfil y planta de las últimas capas del desacoplamiento de la superficie Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub> ( $d_z=0,47\text{\AA}$ ) como consecuencia de una saturación de nitrógeno en la segunda capa, dando lugar a la reconstrucción p4gm(2x2).

La tabla 3.34 muestra las coordenadas atómicas del Fe y N en las dos primeras capas, tras la simulación. El resto de átomos de las capas inferiores ocupan aproximadamente las posiciones de equilibrio del sólido. Los desplazamientos teóricos ajustan bastante bien a los resultados obtenidos mediante LEIS. Hay que destacar que existen dos tipos de átomos de Fe con valores diferentes del desplazamiento lateral XY ( $0,29\text{ \AA}$  y  $0,45\text{ \AA}$ , respectivamente) y que los átomos de N se encuentran a una altura vertical respecto a los de hierro de  $0,2\text{ \AA}$ . Asimismo, la segunda capa de átomos de hierro presenta una variación en altura (“buckling”) del orden de  $0,75\text{ \AA}$ , es decir, unos átomos están más altos que otros, debido a la presencia de nitrógeno en la tercera capa (Figura 3.35.a). Ello implica que en la primera capa (la superficie) el desplazamiento XY de los átomos de hierro no sea idéntica, lo que provoca que la simetría del sistema

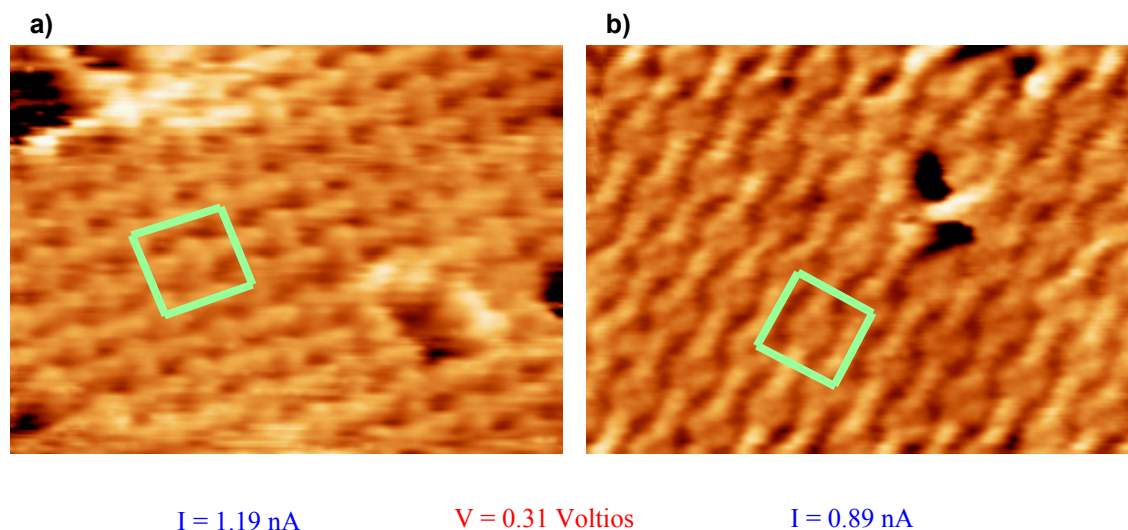
no sea en realidad p4gm sino p2g (Figura 3.35.b). Este efecto se ha podido observar en algunas imágenes túnel (Figura 3.36).

	x (Å)	y (Å)	z (Å)	$\Delta x$ (Å)	$\Delta y$ (Å)	$\Delta z$ (Å)
N	0.000	0.000	6.511	0.00	0.00	0.78
N	2.702	2.709	6.511	0.00	0.00	0.78
Fe	1.672	1.032	6.296	-0.32	0.32	0.57
Fe	1.142	-1.553	6.286	0.21	0.20	0.56
Fe	-1.151	1.562	6.286	-0.20	-0.21	0.56
Fe	-1.681	-1.023	6.306	0.33	-0.33	0.58
Fe	-0.005	-0.002	4.562	0.01	0.00	0.74
Fe	2.705	2.710	4.561	0.00	-0.01	0.74
Fe	2.705	0.000	3.806	0.00	0.00	-0.01
Fe	0.001	2.704	3.803	0.00	0.00	-0.02
N	1.362	1.342	4.042	-0.01	0.01	0.22
N	1.340	-1.362	4.033	0.01	0.01	0.21
N	-1.342	1.364	4.035	-0.01	-0.01	0.22
N	-1.360	-1.344	4.015	0.01	-0.01	0.20

**Figura 3.34.** Coordenadas de los átomos de Fe y N en las dos primeras capas atómicas de Fe<sub>4</sub>N. Las coordenadas atómicas de todos los átomos en el resto de capas coinciden con las posiciones del sólido Fe<sub>4</sub>N. Los desplazamientos en las tres últimas columnas se dan con respecto a las posiciones atómicas del sólido. Destaca especialmente la relajación y el “buckling” de las dos primeras capas.

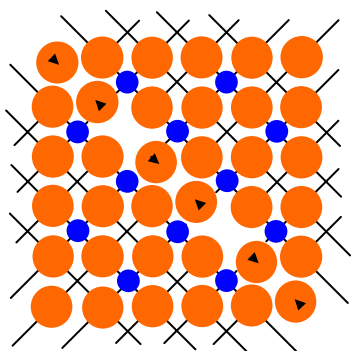


**Figura 3.35.** Dibujo esquemático de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N : a) Perfil de las cuatro primeras capas; b) Superficie.

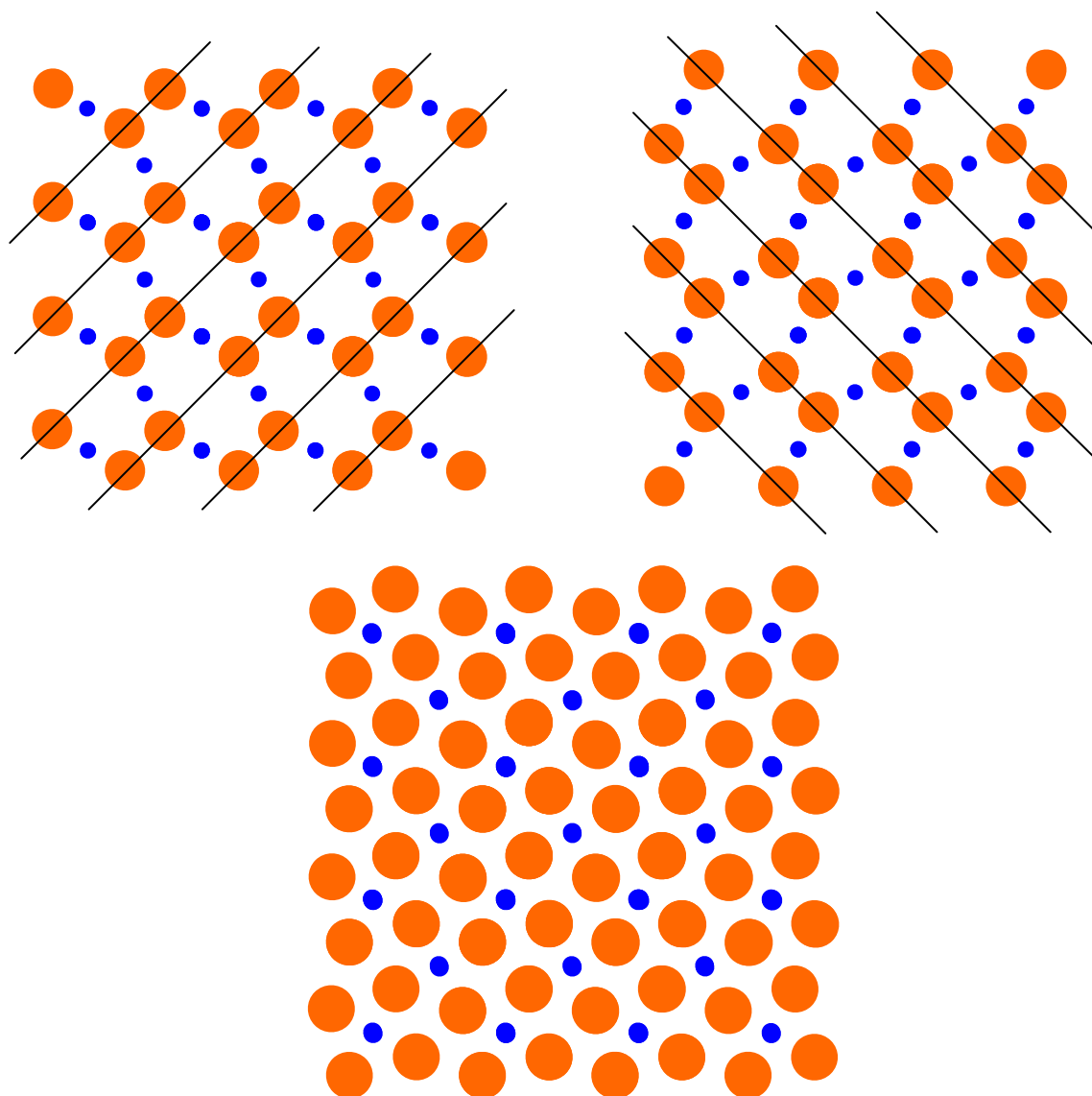


**Figura 3.36.** Imagen STM de una superficie de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N sobre Cu (001), variando los parámetros túnel donde puede observarse: a) una simetría p4gm; b) una simetría p2g.

La Figura 3.37 muestra las posiciones atómicas de una simulación de una capa bidimensional de Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub> con todos los átomos de Fe y de N fijos, excepto aquellos a lo largo de una diagonal en la dirección [100]. Como era de esperar, el mínimo de energía ocurre cuando los átomos de hierro se agrupan formando pares. En la figura las flechas indican la dirección y la extensión del desplazamiento (del orden de 0,4 Å). Nuestros cálculos indican que la dimerización es el resultado de una distorsión unidimensional de la red, similar a las cadenas de Peirls, que, como hemos visto, reduce la densidad de estados minoritaria de spin en el nivel de Fermi (la banda de spines mayoritarios yace bastante por debajo del nivel de Fermi). Cuando se permite el movimiento de todos los átomos de un plano de Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, se suceden los apareamientos de los átomos de Fe en direcciones mutuamente perpendiculares, resultando en dímeros de orientación alternada, cuya superposición da lugar al patrón de “weaving” visto en las imágenes STM (Figura 3.38).



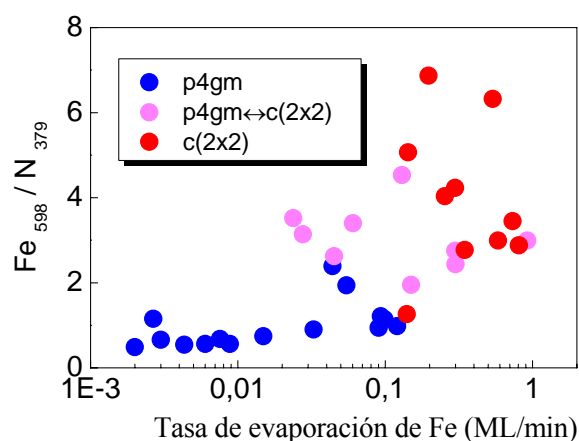
**Figura 3.37.** Esquema de la disposición atómica de la superficie en el estado de mínima energía en la simulación de una capa bidimensional de Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub> con todos los átomos de Fe y de N fijos, excepto aquellos a lo largo de una diagonal en la dirección <100>.



**Figura 3.38.** Esquema de la disposición atómica de la superficie en el estado de mínima energía en la simulación de una capa bidimensional de Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, vista como la superposición de dos cadenas de dímeros de Fe en las direcciones  $\langle 110 \rangle$ .

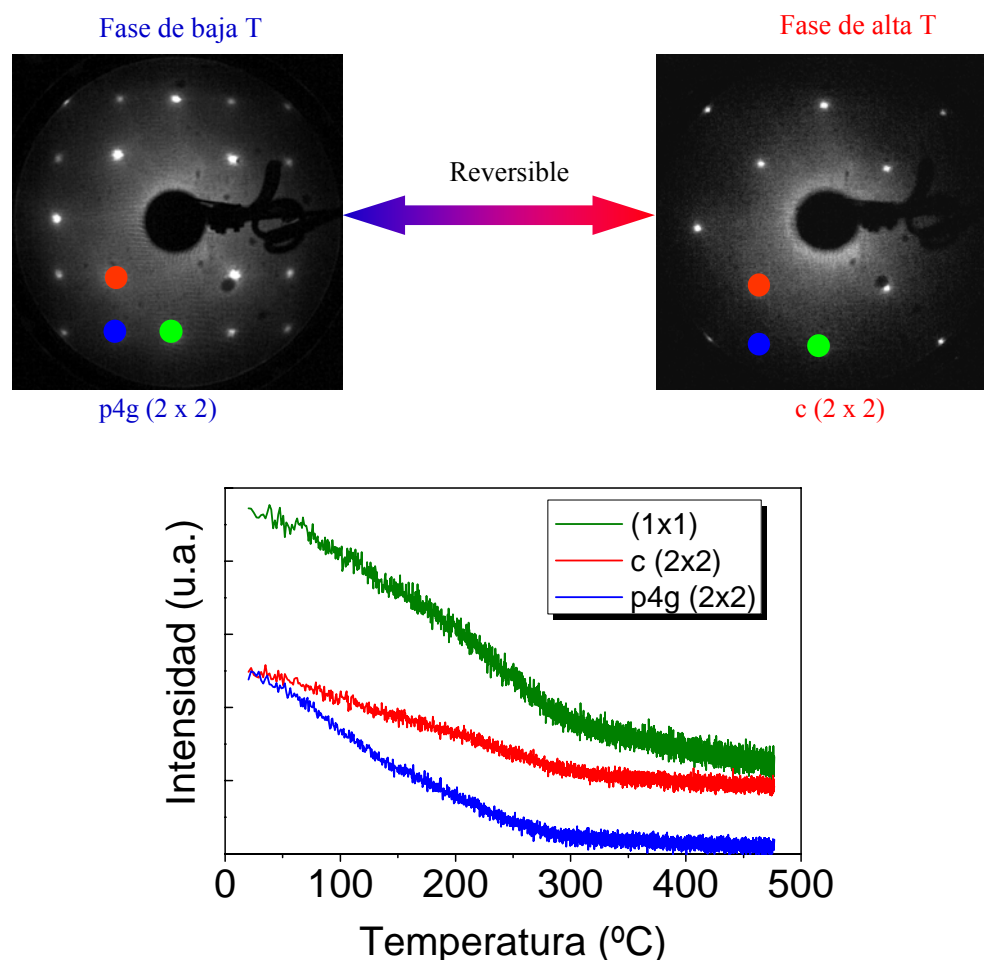
En resumen, la reconstrucción superficial del Fe<sub>4</sub>N<sub>2</sub>(001) observada tiene un origen físico nuevo, distinto de lo publicado hasta la fecha. Espacialmente tiene lugar un apareamiento de átomos de hierro en cadenas unidimensionales (Peierls) y mutuamente perpendiculares. Para ello, la superficie debe estar desacoplada del sólido, lo que se logra saturando la subcapa con nitrógeno adicional, y además la superficie debe ser magnética.

Por otra parte, en situaciones de adsorción de nitrógeno neto intermedias (Figura 3.39), se ha observado un cambio de fase superficial reversible al variar la temperatura.



**Figura 3.39.** Cociente de picos AES frente a tasa de evaporación de Fe en distintas muestras de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Se representa: en azul las muestras con patrón LEED p4gm(2x2); en rojo con patrón LEED c(2x2) y en rosa con patrón LEED variable en función de la temperatura de observación.

En concreto, tal y como indica la Figura 3.40, al representar la intensidad de los puntos de difracción LEED frente a la temperatura la superficie pasa de una reconstrucción p4gm(2x2) a una terminación superficial c(2x2) en el entorno de los 260°C. Al enfriar a temperatura ambiente adopta de nuevo la estructura p4gm(2x2), es decir, la transición es completamente reversible. Durante ciclos sucesivos de enfriamiento-calentamiento, los cocientes de los picos AES Fe<sub>47</sub>/Cu<sub>60</sub> y Fe<sub>590</sub>/Cu<sub>920</sub> muestran una situación inicial donde los átomos se reestructuran de forma compleja con el cambio de temperatura, para finalmente estabilizarse con la temperatura. Tras estos ciclos de enfriamiento-calentamiento, la transición sigue existiendo. Una posible explicación reside en el movimiento de los átomos de nitrógeno en la segunda capa: A temperatura ambiente, el N de la segunda capa se agrupa, desacoplando localmente la superficie inmediatamente superior, originando en consecuencia la reconstrucción p4gm(2x2). Al calentar a 400°C el N de la segunda capa difunde lateralmente, de tal forma que ya no se encuentra localizado en zonas puntuales, no tiene lugar la reconstrucción y la superficie presenta un patrón de difracción LEED c(2x2). A continuación, el enfriamiento a temperatura ambiente origina el agrupamiento de átomos de nitrógeno de la segunda monocapa, volviendo a la situación de partida, formándose la reconstrucción p4gm(2x2) localmente.



**Figura 3.40.** Patrón de difracción LEED y medida de la intensidad de los puntos de difracción en función de la temperatura.

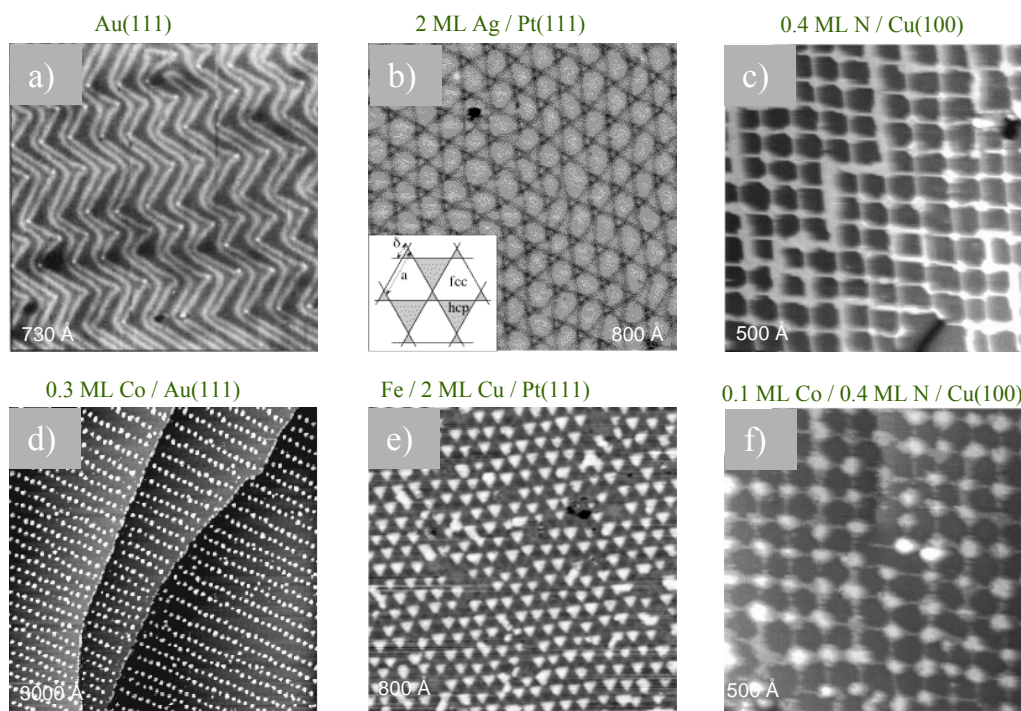
Partiendo de estos resultados, sugerimos que las islas blancas que se observan en las imágenes túnel de la reconstrucción p4gm(2x2) pueden ser debidas a que la segunda capa no está completamente saturada de nitrógeno.

### 3.7 Una sorpresa agradable: Nanopuntos de $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

La fabricación de nanoestructuras magnéticas es decisiva para el avance de los dispositivos futuros en la industria del almacenamiento magnético, donde la miniaturización se ha convertido en el paradigma del negocio. Hasta el momento se ha abordado el desafío desde dos perspectivas complementarias: la litografía y la autoorganización. El primer enfoque se basa en la litografía submicrónica por medio de haces de electrones sobre películas magnéticas<sup>137</sup>. Pero quizás el método más



innovador consista en aprovechar el crecimiento autoorganizado sobre estructuras nanoestructuradas, que actúan como sustrato para el crecimiento directo del material magnético (Figura 3.41).



**Figura 3.41.** a) “Reconstrucción herringbone” del Au(111); b) Dislocaciones en el sistema Ag/Pt(111); c) Patrón matricial de islas de nitrógeno sobre Cu(001); d) Pilares de 2 átomos de Co sobre Au(111); e) Nanoislas de Fe sobre 2ML de Cu en Pt(111); f) Nanoislas de cobalto en las intersecciones de las líneas de cobre limpio que separan las islas de nitrógeno sobre Cu(001).

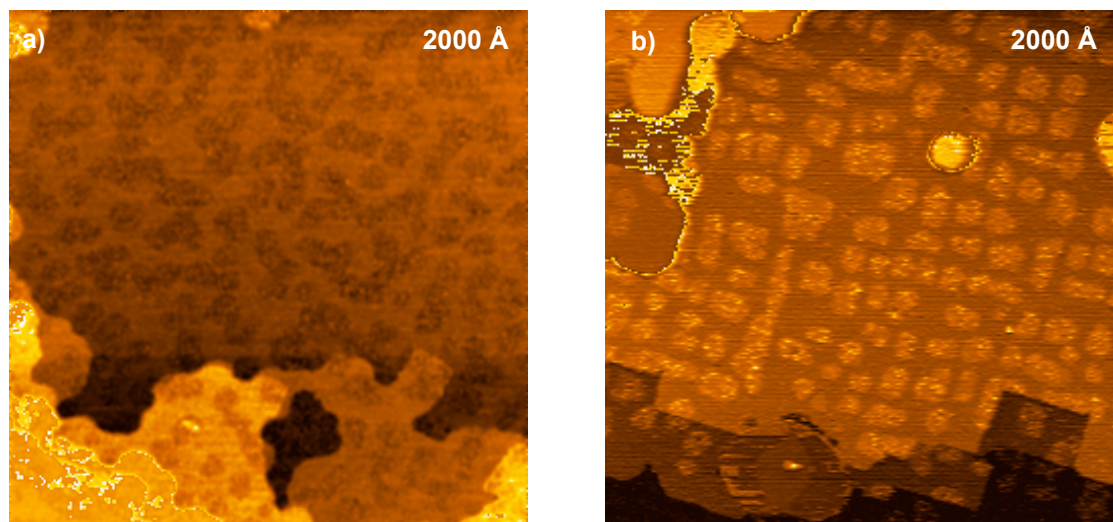
Los primeros esfuerzos en este sentido se realizaron aprovechando las superficies nanoestructuradas que ofrecían algunos sistemas superficiales. En particular, se logró crecer nanohilos empleando los escalones de las superficies vecinales, tales como los de Fe en Cu(111) <sup>138, 139</sup>. Por otro lado se ha conseguido crecer nanopuntos, autoorganizados y lateralmente ordenados, de Co, Ni y Fe, con una densidad de  $4 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-2}$ , sobre superficies reconstruidas, cuyo ejemplo más significativo es el Au(111) <sup>140, 141</sup>, donde se aprovecha la nucleación preferencial que ocurre en los codos de la “reconstrucción herringbone”. No obstante, estos nanopuntos no contienen el suficiente material magnético, debido a su limitado grosor por lo que se vuelven superparamagnéticos a partir de 30K. Sobre dicho sustrato, Au(111), también se han



obtenido pilares de Co magnetizados perpendicularmente, alternando la evaporación de Co y Au<sup>5</sup>.

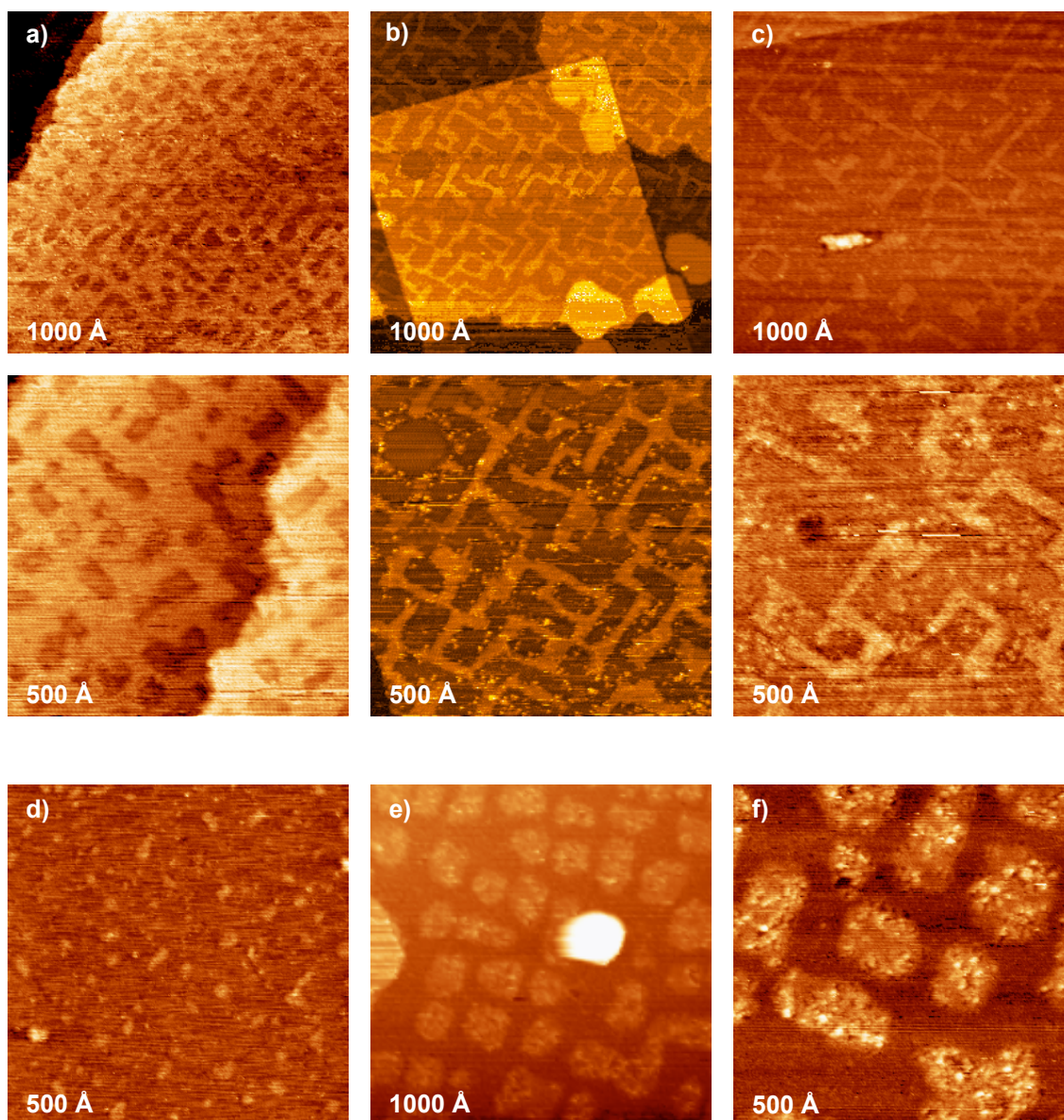
En la actualidad se ha conseguido diseñar superficies nanoestructuradas a voluntad (nanoingeniería), que actúan como sustrato para el crecimiento de nanoestructuras magnéticas. Sobresalen las matrices periódicas bidimensionales y autoorganizadas de pirámides de SiGe sobre superficies de Si (001)<sup>6</sup>. Otro sistema muy interesante y relacionado con nuestros resultados se basa en implantar N sobre superficies de Cu(001)<sup>142</sup>. Como veremos en detalle en el capítulo siguiente, en este sistema, un cristal de Cu(001) es bombardeado con una dosis preseleccionada de iones N<sup>+</sup> y calentado a 350°C, dando lugar a una matriz ordenada de islas con estructura c(2x2) que contienen N y se encuentran separadas entre sí por líneas estrechas de Cu<sup>143</sup>. Sobre dicha superficie nanoestructurada se ha conseguido crecer nanolíneas de Co de 1ML de alto sobre las líneas de Cu<sup>144, 145</sup>. Asimismo el Ni<sup>146</sup> y el Fe<sup>142, 147, 148</sup> forman puntos en las intersecciones de la malla de Cu. La densidad de los nanopuntos es de 4x10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>. Ahora bien, tampoco en este caso los nanopuntos contienen el suficiente material magnético para ser ferromagnéticos a temperatura ambiente. Además en este sistema se necesitan dos pasos en el proceso de formación de la película nanoestructurada magnética: la modificación con nitrógeno del sustrato, seguida de la deposición de material magnético. Ello puede repercutir en los costes industriales de producirse la transferencia a la empresa. Por último, el material magnético crece sobre las líneas de cobre de la superficie y ello limita su posible uso a temperaturas superiores a los 25°C, dado que la interdifusión entre el Fe, Ni y Co con el Cu afecta muy notablemente a sus propiedades magnéticas<sup>149</sup>.

Durante el crecimiento de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N sobre Cu(001) hemos sido capaces de obtener capas nanoestructuradas de material magnético usando un solo paso en el proceso de fabricación, y lo que resulta aún más interesante, reduciendo considerablemente la interdifusión entre Fe y Cu, gracias a la acción protectora del N. En particular, la evaporación de Fe a ritmo muy lento (0,01-0,05 ML/min) sobre una superficie de Cu(001) a 400°C en presencia de un haz de nitrógeno atómico da lugar a una superficie de islas autoorganizadas (Figura 3.42.b), frente a la superficie con islas desordenadas que se obtuvo en experimentos anteriores a un ritmo de deposición estándar de 0,5 ML/min (Figura 3.42.a).



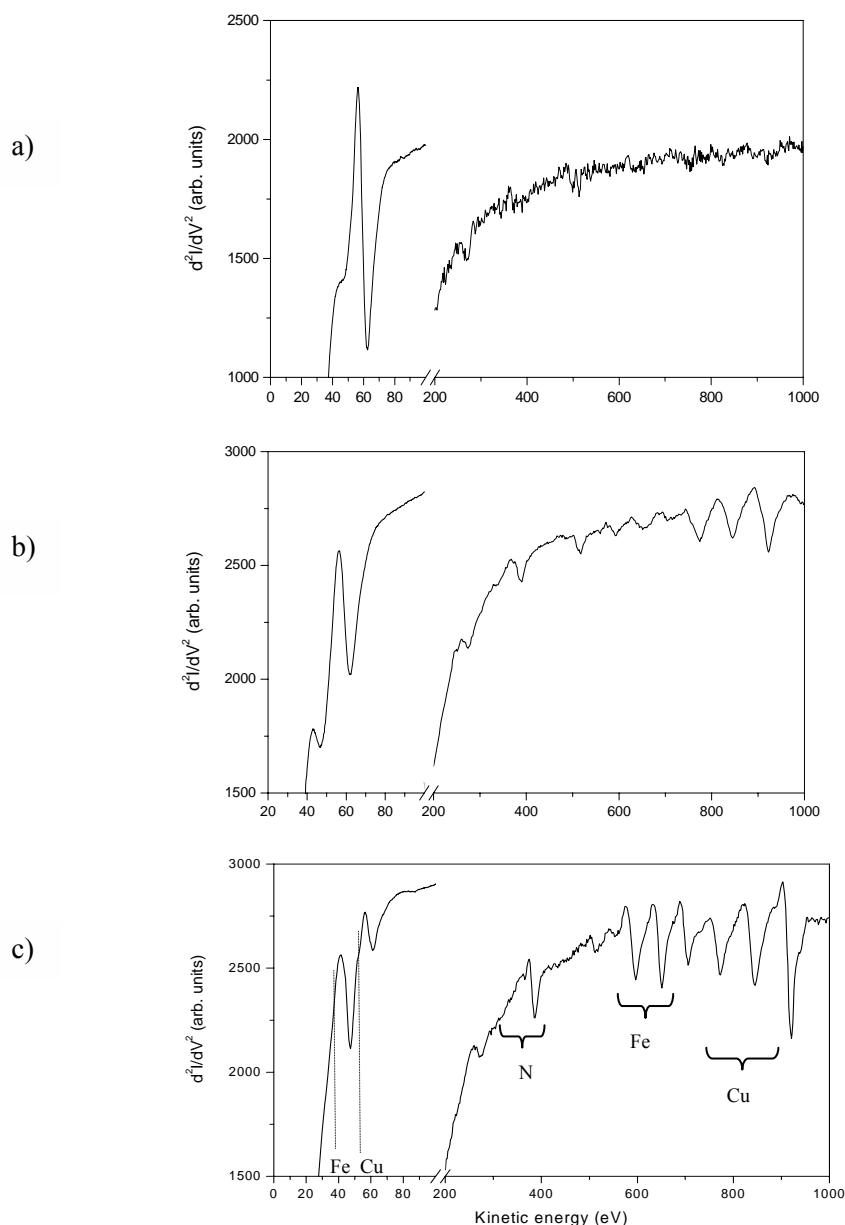
**Figura 3.42.** Imágenes STM de una superficie de Fe<sub>4</sub>N en función de la tasa de deposición de Fe: a) Tasa de deposición estándar 0,5 ML/min; b) Tasa de deposición lenta 0,05 ML/min.

La Figura 3.43 muestra la formación del patrón de autoorganización para dosis crecientes de evaporación de Fe y de N. En las etapas iniciales (Figura 3.43.a-c) se aprecia la aparición de islas oscuras de variado tamaño (50-150 Å) separadas por líneas más claras limpias (sin inclusiones). Según aumenta la exposición y hasta una evaporación límite de 0,3 ML, el tamaño de islas crece y los espectros Auger respectivos muestran el incremento de los cocientes de los picos de Fe/Cu y N/Cu (Figura 3.44.a-b). Ello nos hace pensar que las islas oscuras deben estar formadas por N, mayoritariamente, con Fe en su interior, y las líneas de separación por Cu limpio. Desde los primeros instantes, el patrón LEED muestra una simetría p4gm, lo que confirma la formación de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N dentro de las islas.



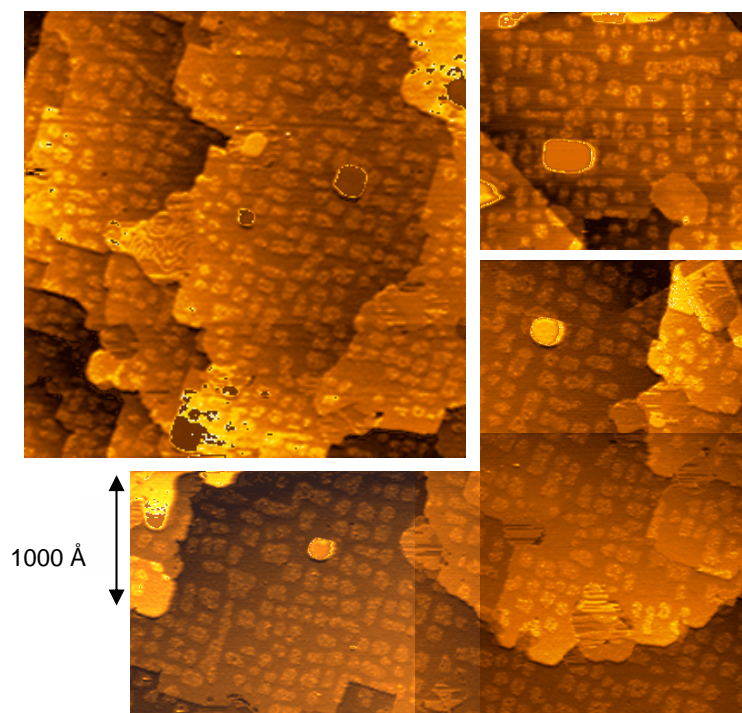
**Figura 3.43.** Imágenes STM de una superficie de Cu(001) tras la evaporación de Fe a ritmo muy lento ( $\sim 0,05$  ML/min) en presencia de N atómico. La secuencia de imágenes se muestra en orden de recubrimiento de Fe creciente, respectivamente: a) 0,05 ML; b) 0,17 ML; c) 0,24 ML; d) 0,30 ML; e-f) 2,3 ML.

Es conveniente recordar que en el crecimiento de las islas de nitruro de hierro a tasas de deposición de Fe normales, se observaban grandes islas de nitrógeno en cuyo interior procedía el crecimiento de las islas de nitruro más pequeñas (Figura 3.12.b). En las imágenes de la Figura 3.43.b-c se pueden apreciar inclusiones dentro de las islas, que puedan ser en realidad los núcleos iniciales de crecimiento del  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, y el resto de la isla oscura se trate de nitrógeno.

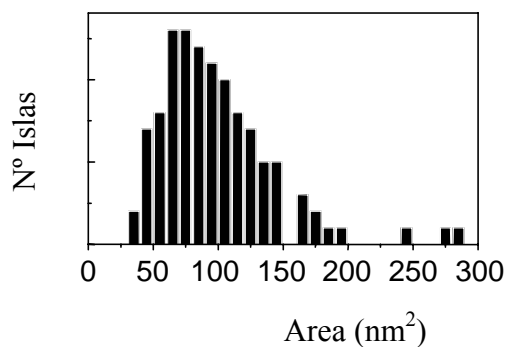


**Figura 3.44.** Espectro AES de una muestra de Cu(001) tras la codeposición de Fe y de N a 400°C:  
a) 0,05 ML de Fe; b) 0,17 ML de Fe ; c) 2,3 ML de Fe.

Más en detalle, la superficie de la Figura 3.43.d supone el punto de partida a partir de donde la superficie de Cu se encuentra completamente cubierta de N y las islas de Fe<sub>4</sub>N comienzan a aumentar en tamaño, hasta obtenerse un patrón autoorganizado por encima de 1ML de evaporación de Fe. En particular, la exposición de una superficie de Cu (001) a 400°C a una dosis total de 2,3 ML de Fe en presencia de N atómico da lugar a un excelente patrón de autoorganización que se muestra en la Figura 3.45.



**Figura 3.45.** Imágenes STM mostrando detalles de nanoislas cuadradas de Fe<sub>4</sub>N de 5 nm separadas por líneas de Cu en la superficie de Cu(001), tras la evaporación de 2,3 ML de Fe en presencia de N atómico.



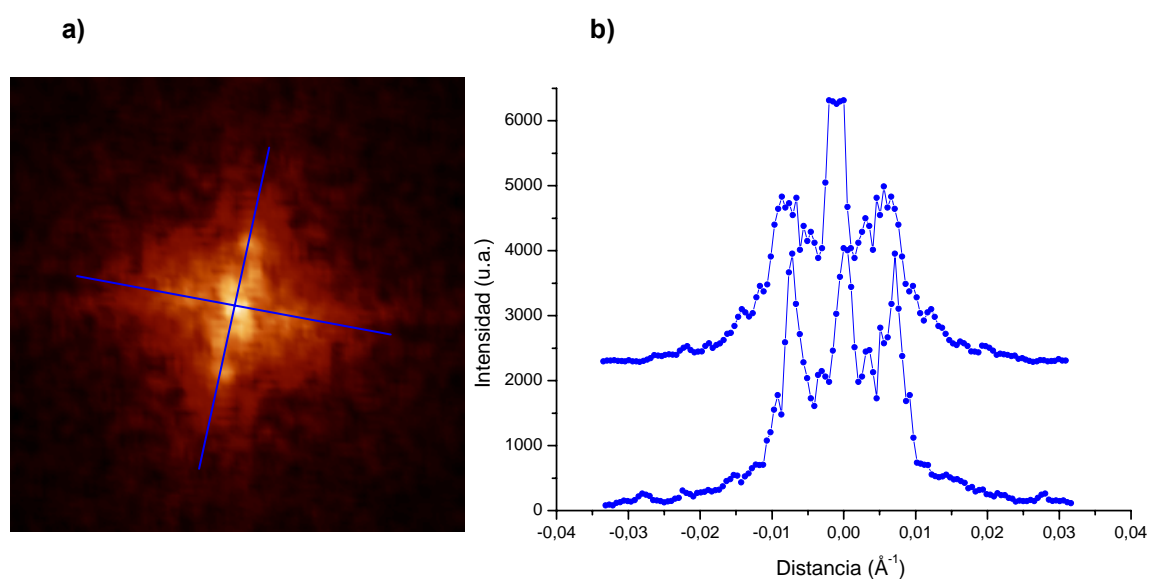
**Figura 3.46.** Histograma de número de islas de la imagen túnel de la Figura 3.45 en función de su área.

La superficie aparece cubierta con islas de forma cuadrada o rectangular con sus ejes alineados a lo largo de las direcciones  $\langle 100 \rangle$ . La corrugación aparente sobre el sustrato es de 0,8 Å aproximadamente. La distribución de tamaños de las islas se muestra en la Figura 3.46. El tamaño lateral medio es de 10 nm.

Las islas están espacialmente autoorganizadas, en el sentido de que muestran una organización de largo alcance que se traduce en una matriz 2D ordenada. De hecho, gracias a la transformada de Fourier apreciamos el orden a largo alcance (Figura 3.47).

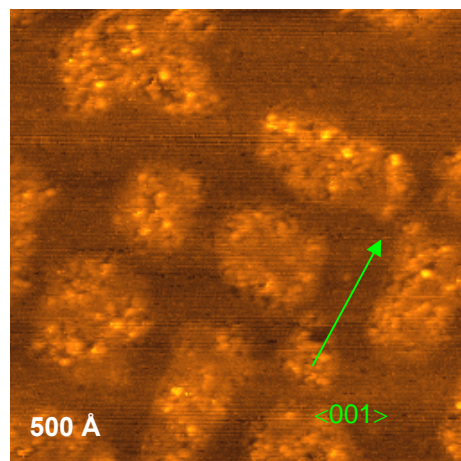


Se observa la existencia de picos laterales bien definidos en los perfiles de línea de la transformada de Fourier. Ello indica que hay una distancia preferencial entre las islas. En particular, la separación de los picos laterales con respecto al pico central se traduce en una distancia media entre islas de 14 nm, lo que corresponde a una densidad de islas de  $5,1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Si cada una de estas islas fuera capaz de almacenar un bit de información magnética, ello equivaldría a una memoria de 500 Gb/cm<sup>2</sup>.

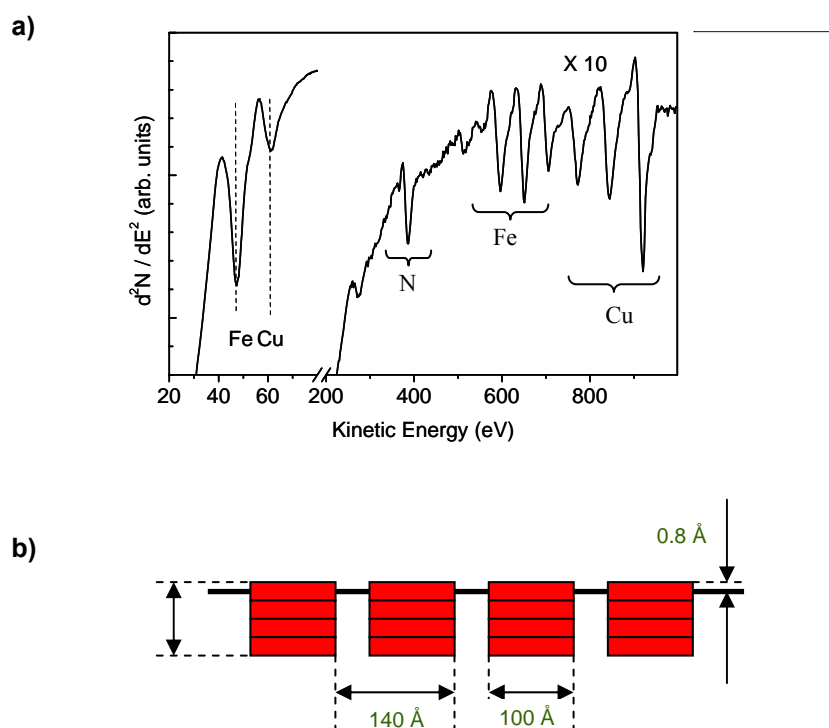


**Figura 3.47.** a) Transformada de Fourier de la Figura 3.45, donde en azul se superponen los ejes de simetría; b) Perfil de intensidad a lo largo de las líneas marcadas en a).

La Figura 3.48 muestra en detalle ciertas inhomogeneidades que aparecen en la superficie de las islas, mientras que la superficie entre islas se presenta bastante homogénea. De este modo, si todo el Fe depositado se encuentra dentro de las islas, éstas deben penetrar varias capas en el sustrato (3 ML) para que el cociente entre los picos Auger del Fe y del Cu sean consistentes con la morfología revelada por STM. Todo ello se resume de forma gráfica en la Figura 3.49.



**Figura 3.48.** Imagen STM de una superficie de Cu expuesta a una evaporación de 2,3 ML de Fe en presencia de nitrógeno atómico.



**Figura 3.49.** a) Espectro Auger b) perfil esquemático de la superficie de la Figura 3.45.

Una vez que hemos caracterizado las islas autoorganizadas de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, surge una pregunta fundamental: ¿Por qué se autoorganizan? En general, la formación de patrones en los sistemas autoorganizados es el resultado de la competencia entre las interacciones atractivas de corto alcance y las fuerzas repulsivas de largo alcance. En nuestro caso, las fuerzas de largo alcance pueden tener su origen en la diferencia de estrés superficial entre las islas de Fe<sub>4</sub>N y las islas de Cu. En particular, las imágenes de las islas de

nitruro autoorganizadas se parecen al patrón de islas cuadradas 2D observados en la superficie Cu(001)-c(2x2)N. En dicho ejemplo, el estrés superficial cambia de estrés tensil en el Cu limpio a estrés compresivo en las zonas de Cu recubierto de N. La formación de éste y otros patrones de autoorganización, han sido atribuidos a la minimización de la energía elástica debido a las variaciones espaciales del estrés superficial<sup>150, 151</sup>. Un mecanismo similar pudiera estar operando en nuestro sistema.

En cualquier caso, estos procesos de minimización del estrés superficial total conlleva transporte lento y de largo alcance de la materia. Ello se ratifica con las lentas tasas de deposición de hierro que son necesarias para que las islas se autoorganicen. De hecho, las islas de Fe<sub>4</sub>N se muestran desordenadas si la evaporación se lleva a cabo a tasas estándar de 0,5 ML/min. Hace falta tiempo y una temperatura suficiente para que se produzca la autoorganización.

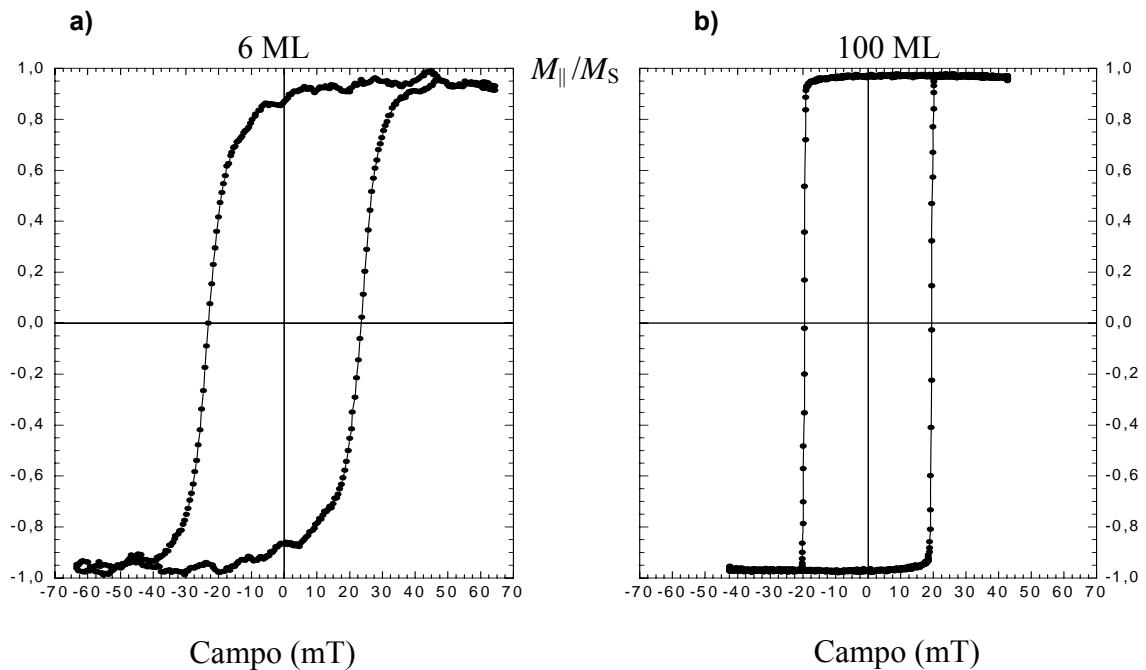
## **3.8 Propiedades magnéticas de $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.**

### **3.8.1 Introducción.**

El objetivo de nuestra investigación en este capítulo ha sido la caracterización magnética de las películas delgadas de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N crecido sobre Cu(001), partiendo de las excelentes expectativas depositadas en el material como elemento futuro de dispositivos magnetoelectrónicos.

Todas las muestras investigadas, para espesores en el intervalo de 6ML a 100ML, han resultado ser ferromagnéticas, tal y como era de esperar<sup>152</sup>. En la Figura 3.50 se muestran los ciclos de histéresis a lo largo de un eje fácil de películas delgadas de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N / Cu(001) para un espesor de 6 ML (Figura 3.50.a) y de 100 ML (Figura 3.50.b), respectivamente. Se aprecia una disminución de la coercitividad al aumentar el grosor (de 23,5 mT a 19,2 mT), lo que probablemente se deba a la aparición a la menor proporción de defectos (con respecto al material crecido puro) según aumenta el grosor de la película de nitruro de hierro.





**Figura 3.50.** Ciclos de histéresis de la magnetización paralela (normalizada a la magnetización de saturación) de muestras de distinto grosor de  $\gamma^{\text{Fe}}\text{-Fe}_4\text{N}/\text{Cu}(001)$  a lo largo de un eje fácil: a) 6 ML; b) 120 ML.

Precisamente, un aspecto fundamental en las investigaciones del nanomagnetismo reside en los procesos de histéresis y de inversión de la magnetización, que controlan la respuesta de la magnetización del sistema al campo externo aplicado. Habitualmente, los mecanismos de inversión de la imanación son manifestaciones de la simetría del sistema. Debido a ello, las estructuras epitaxiales artificiales, como las láminas delgadas de nitruro de hierro, constituyen un sistema modelo donde estudiar la influencia de la reducción de la dimensionalidad y de la simetría en las propiedades magnéticas.

De hecho, la ruptura de la simetría en los sistemas magnéticos de láminas delgadas se traduce en contribuciones anisotrópicas adicionales que pueden tener un profundo impacto en las propiedades magnéticas del sistema, tales como cambios en las direcciones de los ejes fáciles o en los procesos de inversión de la imanación. En la literatura se han notificado numerosos ejemplos:

- El origen de la anisotropía uniaxial magnética fuera del plano observada en algunas heteroestructuras de multicapas se debe a la anisotropía del momento orbital que se origina en las interfases<sup>153</sup>.

- La ruptura de simetría en los escalones atómicos o la relajación anisótropa de la red son el origen de la anisotropía uniaxial magnética observada en los sistemas con simetría cúbica de películas delgadas magnéticas epitaxiales de metales<sup>154-158</sup>, semiconductores diluidos<sup>159-161</sup> y óxidos<sup>162</sup>.
- En las películas crecidas mediante incidencia oblicua epitaxial o sputtering, se ha localizado una anisotropía uniaxial adicional debida a la formación de estructuras alongadas orientadas perpendicularmente al plano de incidencia, bien por “steering” durante la deposición<sup>163</sup> o bien por la formación de “ripple” durante el sputtering<sup>164</sup>.

La competición entre la anisotropía cúbica del cristal y los términos adicionales uniaxiales puede traducirse en una transición de reorientación de espines que puede depender de parámetros intrínsecos, tales como la densidad de escalones del sustrato<sup>154</sup>, el grosor ferromagnético<sup>154, 155, 157, 158, 162-164</sup> y el ángulo de deposición<sup>163, 164</sup>, o de parámetros externos como el rango de temperatura<sup>154, 160, 162</sup>.

En nuestro estudio, hemos descubierto características magnéticas nuevas en sistemas de películas delgadas epitaxiales con rotura de simetría. En particular, la simetría biaxial de las películas de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N(001) se rompe por una contribución anisotrópica uniaxial, probablemente debida a la relajación del estrés de la película durante el enfriamiento, una vez finalizado el crecimiento, que se traduce en la formación de escalones. La rotura de simetría induce una inversión de la imanación no simétrica alrededor de las direcciones de los ejes fáciles y difíciles, así como una no-ortogonalidad en las direcciones de los ejes fáciles. Todo ello se traduce en un diagrama polar de la remanencia con forma de mariposa, lejos de la forma de trébol esperada. Estas características se justifican partiendo de un modelo de rotación coherente de Stoner-Wöhlhart, donde a la contribución magnética anisotrópica biaxial propia del sistema cúbico, se añade una contribución uniaxial alineada con uno de los ejes duros de la anisotropía biaxial. El modelo permite ajustar cualitativamente la forma de los ciclos de histéresis, así como el cálculo de las constantes de anisotropía de primer y segundo orden. Finalmente, mostramos que nuestros resultados experimentales y teóricos pueden ser extendidos a otros sistemas magnéticos epitaxiales con rotura de simetría.

#### **3.8.2 Caracterización magnética de $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.**

El nitruro de hierro  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N es ferromagnético a temperatura ambiente. Determinar su temperatura de Curie ( $T_c$ ) es difícil dado que se descompone en Fe y N<sub>2</sub>

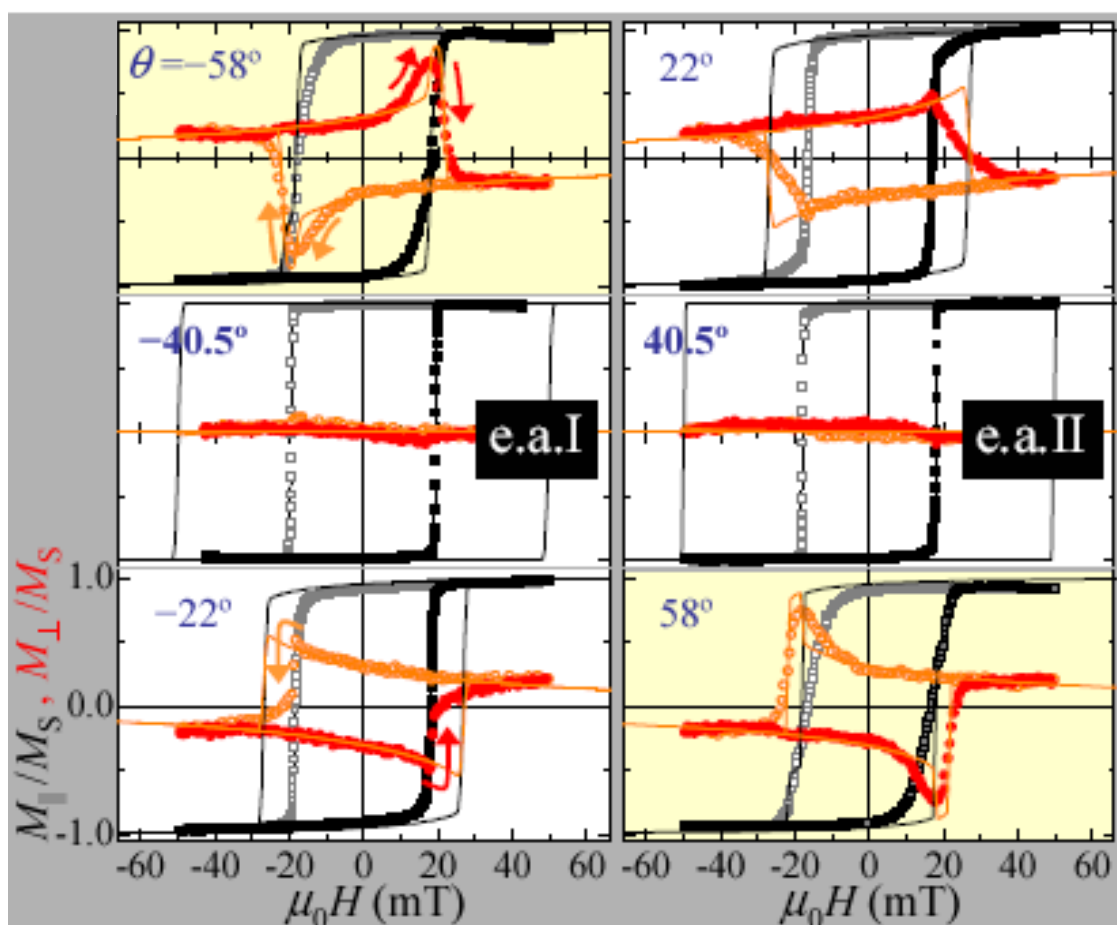
---

por encima de los 450°C. En la literatura se cifra dicho valor en el entorno de los 500°C<sup>165</sup>.

El grupo del profesor Boerma ha realizado un estudio previo de la inversión de magnetización en  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N crecido sobre MgO(001)<sup>122</sup>. En dicho estudio, se ha encontrado que la inversión de magnetización procede en una o dos etapas, dependiendo de si la dirección del campo aplicado está cerca de la dirección de un eje fácil o un eje difícil, respectivamente. Las medidas de microscopía Kerr han confirmado que la inversión es dirigida por paredes de dominio de 180° o 90°, respectivamente. Se han encontrado dos ejes fáciles de magnetización simétricos en las direcciones [100] y [010], y dos ejes duros de magnetización simétricos en las direcciones [110] y [-110]. Asimismo, la gráfica polar de la remanencia tiene forma de trébol de cuatro hojas. Todo ello es consistente con la presencia de una anisotropía biaxial, debida a la simetría cúbica de la película delgada crecida.

Dicha simetría se rompe en nuestras películas delgadas de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N crecidas sobre Cu(001). Este fenómeno se muestra claramente en el comportamiento de la inversión de magnetización. La muestra los ciclos de histéresis Kerr más representativos medidos a diferentes ángulos  $\theta$  entre el campo magnético aplicado y los ejes cristalográficos. Como sistema de referencia, se fija  $\theta=0^\circ$  cuando el campo externo se alinea paralelamente a la orientación [110] en el plano del cristal. La dirección exacta de los ejes fáciles y difíciles se localiza fácilmente, mirando el cambio de signo de las curvas de  $M_\perp(H)$  cuando se cruzan estas direcciones características.

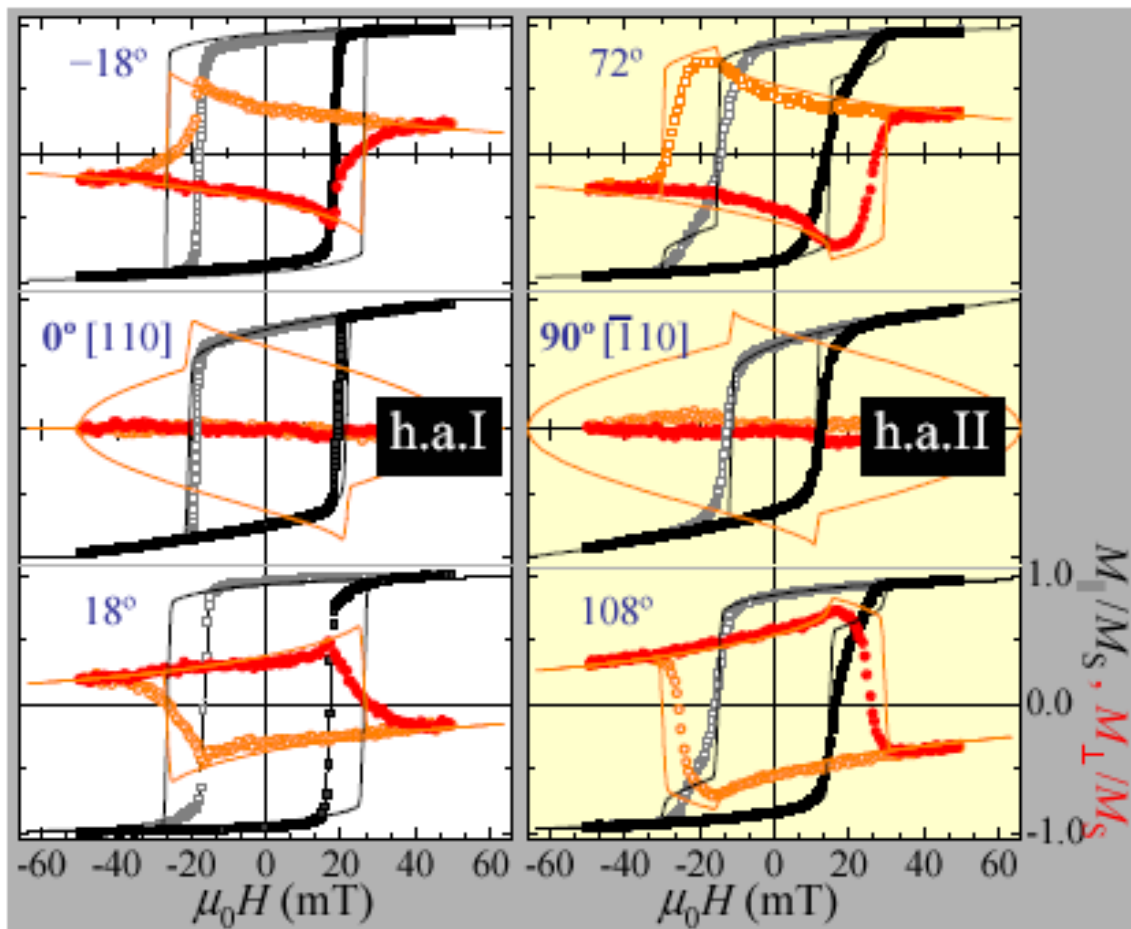
Los dos ejes fáciles (en las gráficas e.a.) aparecen cercanos a las direcciones [100] del cristal, más exactamente a  $-40,5^\circ$  y a  $+40,5^\circ$  (gráficas centrales de la Figura 3.51), formando entre sí un ángulo de  $81^\circ$ , lo que supone que no sean totalmente perpendiculares, como sería de esperar para un sistema magnético cristalino con estructura cúbica. Por el contrario, los ejes duros de magnetización (en las gráficas h.a.), aparecen a  $0^\circ$  y a  $90^\circ$ , esto es las direcciones [110] y [-110] respectivamente y sí son mutuamente perpendiculares (gráficas centrales de la Figura 3.52).



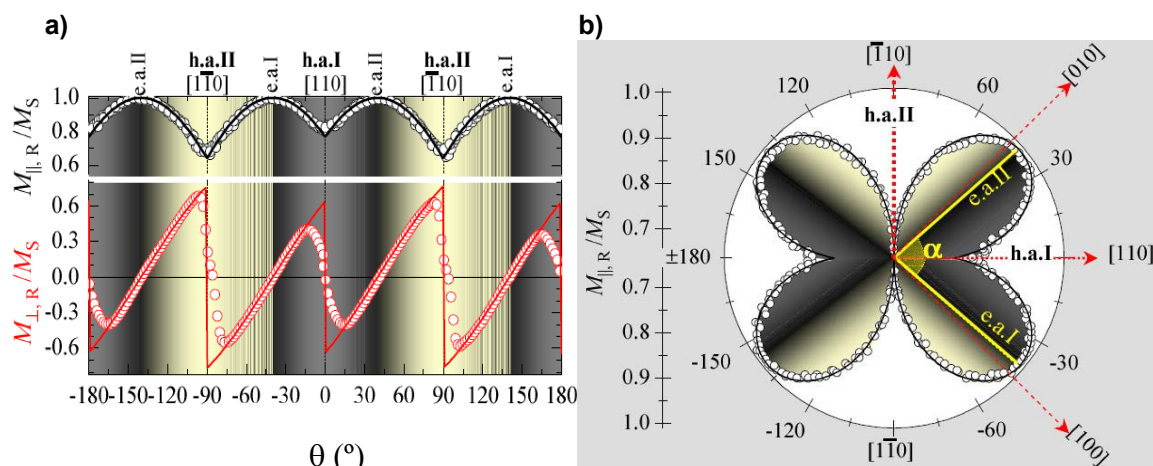
**Figura 3.51.-** Estudio de la inversión de magnetización de una película de 100 ML de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N(001) alrededor de los ejes fáciles. El ángulo  $\theta$  entre el campo aplicado y la dirección [110] se muestra en cada gráfico. Los valores experimentales de  $M_{\parallel}(H)$  y  $M_{\perp}(H)$  se representan por cuadrados y círculos, respectivamente. Las dos ramas de los ciclos de histéresis se muestran con símbolos llenos y vacíos para campos crecientes y decrecientes, respectivamente. Las líneas corresponden a las curvas de simulación calculadas a partir del modelo descrito en el capítulo. Los gráficos resaltados enfatizan los casos donde la inversión es gobernada por dos transiciones irreversibles.

Por tanto, el comportamiento de la inversión de la magnetización, como hemos observado, no es consistente con la naturaleza cristalina cúbica de la película delgada. Como hemos dicho, en un sistema cúbico la inversión de imanación se realiza con una (o dos) transiciones irreversibles, relacionadas con la nucleación y la propagación de paredes de dominio de  $180^\circ$  ( $90^\circ$ ) cuando la dirección del campo aplicado se acerca a una de las direcciones de los ejes fáciles (dificiles)<sup>152, 166</sup>. En nuestras películas, las curvas de los ejes fáciles son similares (gráficas centrales de la Figura 3.51), pero el comportamiento de la inversión de imanación no es simétrico para ángulos positivos y negativos alrededor de los ejes fáciles. Como ejemplo de ello, la curva  $M_{\perp}(H)$  presenta dos transiciones por debajo del eje fácil I ( $\theta = -58^\circ$ ), mientras que sólo muestra una

transición por encima ( $\theta=-22^\circ$ ). El caso opuesto se localiza alrededor del eje fácil II, con una (o dos) transiciones para ángulos de campo aplicados por debajo (o por encima). Por su parte, las curvas  $M_{\parallel}(H)$  de los ejes difíciles ( $\theta=0^\circ$  y  $\theta=90^\circ$ ) son claramente diferentes en la cuadratura de la curva, así como en el campo coercitivo (gráficas centrales de la Figura 3.52), con menores valores de la remanencia y del campo coercitivo en el eje difícil II. Adicionalmente se aprecia una última diferencia en la inversión de la imanación entre los dos ejes difíciles: alrededor del eje difícil II aparecen dos transiciones en  $M_{\perp}(H)$ , mientras que sólo se registra una alrededor del eje difícil I.



**Figura 3.52.** Estudio de la inversión de magnetización de una película de 100ML de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N(001) alrededor de los ejes difíciles de las direcciones de magnetización. El ángulo  $\theta$  entre el campo aplicado y la dirección [110] se muestra en cada gráfico. Los valores experimentales de  $M_{\parallel}(H)$  y  $M_{\perp}(H)$  se representan por cuadrados y círculos, respectivamente. Las dos ramas de los ciclos de histéresis se muestran con símbolos llenos y vacíos para campos crecientes y decrecientes, respectivamente. Las líneas corresponden a las curvas de simulación calculadas a partir del modelo descrito en el capítulo. Los gráficos resaltados enfatizan la inversión gobernada por dos transiciones irreversibles.



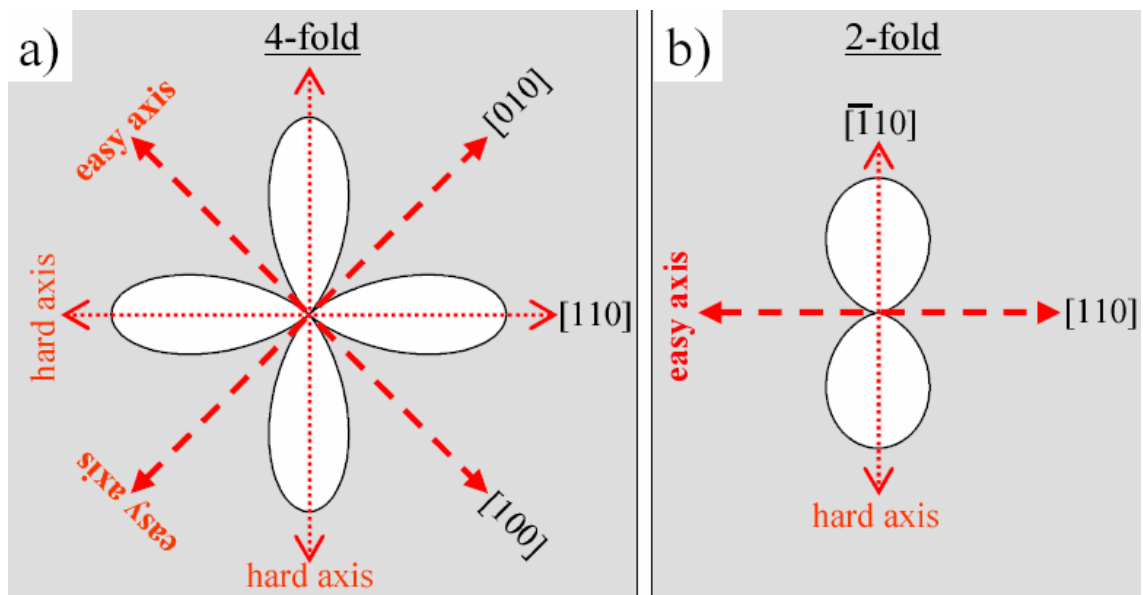
**Figura 3.53.** a) Dependencia angular de la remanencia reducida  $M_{||,R}$  (gráfico superior) y  $M_{\perp,R}$  (gráfico inferior) en función del ángulo del campo aplicado  $\theta$  para una película de 100 ML de espesor de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Las líneas sólidas corresponden a la simulación de los datos experimentales a partir del modelo teórico descrito en el capítulo. El rango de ángulos donde se observan diferentes comportamientos en la inversión de la magnetización se resaltan usando diferentes áreas de sombreado: las áreas brillantes indican ángulos donde la inversión se realiza mediante dos transiciones irreversibles (alrededor del eje difícil II); mientras que las áreas oscuras indican inversión mediante una sola transición irreversible. b) Diagrama polar de  $M_{||,R}$  (H). La rotura de simetría del sistema se traduce una forma característica de “mariposa” del comportamiento de la remanencia, con unos ejes fáciles no ortogonales, sino formando un ángulo de  $\alpha=81^\circ$ .

Este comportamiento no simétrico se observa más claramente representando la evolución angular de las remanencias reducidas ( $M_{||,R}/M_S$  y  $M_{\perp,R}/M_S$ ). Hay que recordar que los sistemas con simetría cúbica, en principio muestran simetría biaxial (de orden cuatro). Ahora bien, nuestro sistema presenta solamente simetría uniaxial. Todo ello se representa gráficamente en la Figura 3.53.a. La ruptura de simetría se refleja también en el dibujo polar de la magnetización paralela en la remanencia, según se muestra en la Figura 3.53.b, donde en lugar de un dibujo en forma de trébol de cuatro hojas, se obtiene un comportamiento de la remanencia en forma de “mariposa”, cuyos ejes fáciles no son ortogonales, sino que forman un ángulo de  $81^\circ$ .

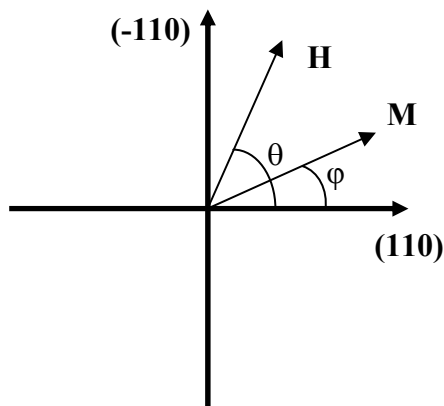
### 3.8.3 Simulaciones teóricas mediante un modelo de Stoner Wohlfarth.

Con el fin de estudiar más profundamente estas anomalías se van a comparar los resultados experimentales obtenidos mediante SMOKE con unas simulaciones teóricas basadas en el modelo fenomenológico de rotación coherente de Stoner-Wohlfarth<sup>167</sup>, incluyendo las contribuciones de una anisotropía biaxial ( $K_2$ ) y de una anisotropía uniaxial ( $K_1$ ), donde los ejes fáciles de la anisotropía uniaxial se eligen paralelos a los ejes difíciles de la biaxial.

Partiendo del desarrollo general<sup>168</sup>, se restringe el sistema a  $K_2 > |K_1| > 0$ . Dependiendo del signo de  $K_1$ , uno de los dos ejes difíciles de la anisotropía biaxial cambia. Por tanto, un cambio de signo rota virtualmente el sistema en  $\pi/2$ , no influyendo en la física del sistema. En consecuencia, sólo se considera el caso  $K_1 \geq 0$ . Asimismo, si  $K_1 \geq K_2$ , el sistema se transforma en completamente uniaxial.



**Figura 3.54** Superficie de energía de anisotropía empleadas en el modelo: a) anisotropía biaxial; b) anisotropía uniaxial.



**Figura 3.55.-** Esquema de la geometría y definición de ángulos usados en la ecuación 4.1 del modelo.

En presencia de un campo magnético exterior  $H$ , la energía del sistema es:

$$E_{total} = K_1 \sin^2 \varphi + \frac{1}{4} K_2 \cos^2 2\varphi - \mu_0 M_s H \cos(\theta - \varphi), \quad (\text{ec. 4.1})$$

donde  $M_s$  es la magnetización de saturación,  $\varphi$  es el ángulo entre la magnetización y la dirección [110] del cristal y  $\theta$  es el ángulo entre campo aplicado y la dirección [110] del cristal. Para cada campo aplicado  $H$  las curvas de histéresis de la magnetización se determinan numéricamente minimizando en energía la ecuación 4.1:

$$\frac{\partial E_{tot}(H)}{\partial \varphi} = 0 \quad (\text{ec. 4.2})$$

Las componentes paralela y perpendicular de la magnetización se derivan proyectando según las ecuaciones:

$$M_{\parallel}(H) / M_s = \sin(\theta - \varphi) \quad (\text{ec. 4.3})$$

$$M_{\perp}(H) / M_s = \cos(\theta - \varphi) \quad (\text{ec. 4.4})$$

Partiendo del modelo, es posible relacionar la dependencia del ángulo entre ejes fáciles  $\alpha$  con el cociente entre las constantes de anisotropía  $K_1/K_2$ . En el caso de que el campo aplicado apunte a lo largo de un eje difícil ( $\theta=0$  ó  $\theta=\pi/2$ ), es posible simplificar la expresión que resulta de la ecuación 4.2, cancelando los términos  $\sin \varphi$  o  $\cos \varphi$ . Para ello se asume que ambos no son cero para campos pequeños, y luego se reduce la ecuación 4.2 a una ecuación en tercer orden en  $\cos \varphi$  o  $\sin \varphi$ , respectivamente. La ecuación de tercer orden tiene tres soluciones exactas reales alrededor de  $H < \sqrt{\frac{8}{27}} \sqrt{(K_2 \pm K_1)^3 / K_2}$ , donde el signo más y el menos corresponden a las situaciones con  $\theta=0$  y  $\theta=\pi/2$ , respectivamente. En particular, si  $H=0$ , la solución para el ángulo  $\alpha$  en equilibrio es directa, dado que el término constante de la ecuación de tercer orden se hace cero. La primera de estas soluciones representa el máximo de energía en la dirección del eje difícil con  $\alpha=0$ . El resultado para el mínimo es

$$\alpha = \arccos\left(\frac{K_1}{K_2}\right) \quad (\text{ec. 4.5})$$

Invirtiendo la ecuación anterior se puede determinar  $K_1/K_2$  a partir del ángulo entre los dos ejes fáciles. Asimismo, se comprueba que los ejes fáciles son ortogonales ( $\alpha=90^\circ$ ) sólo si  $K_1=0$ , mientras que los ejes difíciles son siempre ortogonales.

El modelo también permite cuantificar las energías de anisotropía, a partir de los ciclos de histéresis de los ejes difíciles, ajustando las curvas experimentales en el entorno de  $H=0$ . Tomando valores de las componentes paralelas de la remanencia



reducida en los ejes difíciles ( $m^I = \frac{M_{\parallel,R}^I}{M_S}$  y  $m^{II} = \frac{M_{\parallel,R}^{II}}{M_S}$ ) es posible calcular el cociente  $K_1/K_2$ :

$$\frac{K_1}{K_2} = (m^I)^2 - (m^{II})^2 \quad (\text{ec. 4.6})$$

Las dos pendientes de las curvas de histéresis en los ejes difíciles en  $H=0$ ,  $\kappa_1$  y  $\kappa_2$ , permiten la separación de  $K_1$  y  $K_2$ , que vienen dadas por:

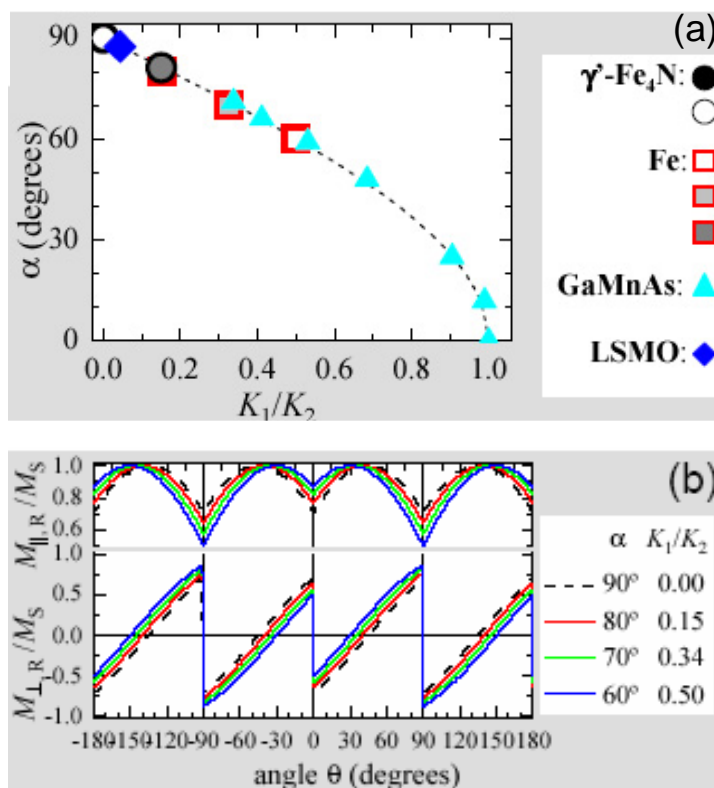
$$K_1 = \frac{\mu_0 M_S}{8} \left( \frac{1}{\kappa_I} - \frac{1}{\kappa_{II}} \right) \quad K_2 = \frac{\mu_0 M_S}{8} \left( \frac{1}{\kappa_I} + \frac{1}{\kappa_{II}} \right) \quad (\text{ec. 4.7})$$

De nuestros datos experimentales, extraemos a partir de los valores de remanencia un cociente de anisotropía  $K_1/K_2 = 0,15 \pm 0,02$ ; y a partir de las pendientes un valor para la anisotropía biaxial  $K_2 = (4,5 \pm 0,3) \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ . En la literatura se han obtenido valores de  $K_2 = 1,6 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$  para el  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N preparado mediante sputtering reactivo sobre sustratos de SrTiO<sub>3</sub><sup>169</sup>; y de  $2,9 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$  cuando fue crecido mediante epitaxia de haces moleculares sobre MgO(001)<sup>152</sup>. Nuestro resultado se acerca más al valor del hierro bcc puro ( $4,8 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ ).

Los ciclos de histéresis experimentales se reproducen correctamente al tomar el cociente  $K_1/K_2=0,15$ . Como ejemplo de ello se observa que este simple modelo reproduce cualitativamente la forma de  $M_{\parallel}(H)$  y de  $M_{\perp}(H)$ , incluyendo el comportamiento no simétrico de la inversión de magnetización alrededor de  $\theta=40,5^\circ$ , aunque sobrestima la coercitividad ( $H_c$ ), sobre todo cerca de los ejes fáciles. Ello es consistente con una inversión de la magnetización gobernada por nucleación y posterior propagación de dominios, en lugar de la inversión por rotación coherente que asume el modelo. Por otra parte, alrededor de los ejes difíciles, donde la inversión por rotación es más relevante, tanto la forma de la inversión como la transiciones de paredes de dominio son correctamente reproducidas (Figura 3.52). El modelo también reproduce correctamente la dependencia angular de las componentes de la remanencia (Figura 3.53).

Por otra parte, el modelo explica de forma satisfactoria el comportamiento observado en otros sistemas con rotura de simetría. Recordamos que con el modelo teórico empleado se puede calcular el ángulo entre los ejes fáciles ( $\alpha$ ) a partir del cociente de anisotropías (ecuación 4.4). Al representar los ángulos y cocientes de anisotropía extraídos de los estudios experimentales de dependencia angular de otros

sistemas epitaxiales con rotura de simetría y compararlos con los ángulos obtenidos mediante el modelo, se obtiene un excelente ajuste, según se indica en la Figura 3.56.

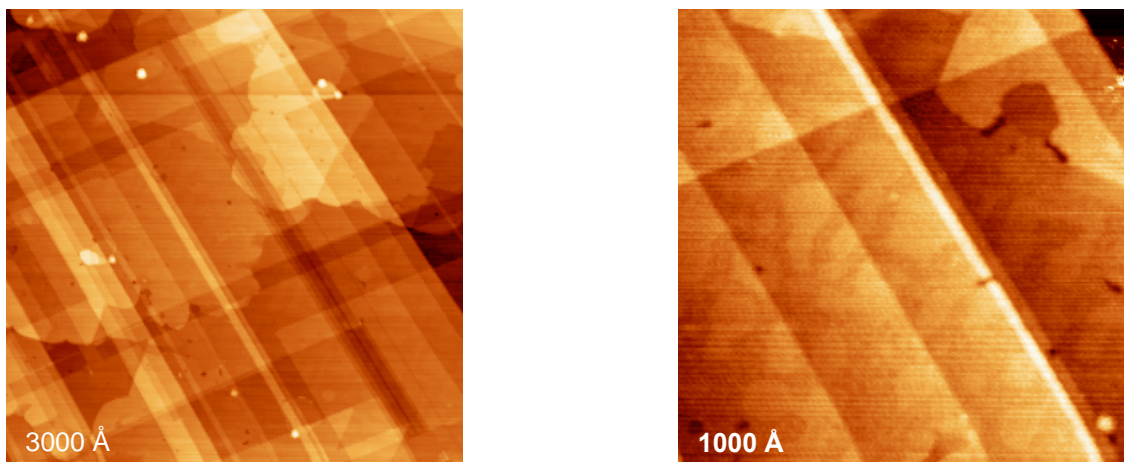


**Figura 3.56.** a) Dependencia de  $\alpha$  con el cociente de anisotropía  $K_1/K_2$ . La línea discontinua viene dada por la ecuación 4.4. Los símbolos han sido obtenidos de los estudios de dependencia angular realizados en otros sistemas con rotura de simetría<sup>152, 157-159, 162</sup>, donde el valor del nitrato en negro corresponde a nuestros resultados. b) Dependencia angular de la remanencia reducida para diferentes cocientes de anisotropía.

La combinación de simetría biaxial y uniaxial es difícil de detectar porque generalmente sólo se mide la componente paralela ( $M_{||}$ ) a la dirección del campo. Cerca de los ejes fáciles, y debido al comportamiento sinusoidal de  $M_{||,R}$ , no es fácil apreciar la no ortogonalidad entre los ejes fáciles, a no ser que se disponga de una gran precisión en la determinación del ángulo, tal y como sucede en nuestro equipo. Por el contrario, alrededor de las direcciones de los ejes difíciles si se aprecian diferentes valores de remanencia, que aumenta según crece el cociente  $K_1/K_2$ , lo que está relacionado directamente con la no ortogonalidad. Sin embargo, la componente perpendicular ( $M_{\perp,R}$ ) se ve más afectada por la rotura de simetría. Los ejes fáciles muestran un valor cero de  $M_{\perp,R}/M_S$ , fácilmente detectable, que se acerca a la dirección  $[110]$  del cristal ( $\theta=0^\circ$ ) en función del cociente de anisotropías. Asimismo en las simulaciones se obtienen distintos

valores de remanencia en los ejes duros. Según aumenta el cociente de anisotropía  $K_1/K_2$  estas características del comportamiento de  $M_{\perp,R}$  se acentúan.

Por último, volviendo a nuestro sistema, nos interesa conocer el origen de la anisotropía uniaxial. Sabemos que el eje de la anisotropía uniaxial no coincide con la dirección de la evaporación, por lo que descartamos la deposición oblicua como fuente de anisotropía uniaxial en el sistema. La interacción dipolar a largo alcance inducida por la morfología de forma<sup>170</sup> o la anisotropía magnetocristalina de corto alcance<sup>171</sup> originada por la ruptura de la simetría de red (distorsión de la red, escalones), podrían ser las fuentes de esta anisotropía uniaxial. Aparte de los escalones normales asociados con el crecimiento capa a capa, en las imágenes túnel de los nitruros de hierro se aprecian frecuentemente escalones, mayoritariamente orientados en la dirección  $\langle 110 \rangle$  (Figura 3.57). Estos escalones se han formado una vez que la película de nitruro se ha crecido, porque muchos de ellos aparecen cruzando islas. Podrían haberse formado al enfriar el cristal a temperatura ambiente tras el crecimiento, y ser la causa final de la anisotropía uniaxial.



**Figura 3.57.** Imágenes STM mostrando los escalones de una superficie de Cu(001) originados durante el crecimiento de 10 ML de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

### 3.9 Conclusiones.

Durante el presente capítulo se ha estudiado el crecimiento de  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N sobre Cu(001) desde décimas hasta centenares de monocapa de grosor, obteniéndose las siguientes conclusiones:

- \* El  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N crece sobre el Cu(001) epitaxialmente, como una sola fase monocristalina, presentando una interfaz abrupta con el sustrato, sin apenas

interdifusión. El crecimiento procede capa a capa, dando lugar a una película delgada extremadamente plana.

\* La superficie del  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N presenta, según se infiere del patrón LEED y las imágenes túnel, dos tipos de terminaciones superficiales: c(2x2) y p4gm(2x2). A partir de comparaciones entre las imágenes túnel, el LEED y los espectros AES, se infiere que el ritmo de deposición de Fe determina la terminación superficial final. Para ritmos de deposición estándar (0,5 ML/min) se obtiene la superficie c(2x2). Al ralentizar el ritmo de deposición (0,05 ML/min), la superficie reconstruye, dando lugar a la terminación superficial p4gm(2x2). Analizando en detalle los resultados experimentales y realizando simulaciones teóricas mediante SIESTA, se propone un nuevo mecanismo responsable de la reconstrucción. En particular, para que tenga lugar la reconstrucción, la superficie necesita estar desacoplada del sólido, absorbiendo un exceso de N en la subcapa superficial, y ser magnética. Sólo entonces la reconstrucción será posible gracias a la dimerización de los átomos de Fe en dos direcciones mutuamente perpendiculares

\* Para tasas de deposición lentas (<0,05ML/min), los átomos incidentes de Fe y de N sobre Cu disponen de tiempo y de temperatura suficiente para dar lugar a un patrón autoorganizado de nanopuntos de forma cuadrada o rectangular con sus ejes alineados a lo largo de la dirección <001>, embebidas en el sustrato unas 4ML, sobresaliendo apenas 0,08nm y con un tamaño lateral medio de 10nm. Las fuerzas de largo alcance, que se originan de la diferencia de estrés superficial entre las islas de Fe<sub>4</sub>N y las islas de Cu, parecen ser las responsables de la autoorganización.

\* Los estudios mediante magnetometría vectorial Kerr de los procesos de inversión de la magnetización muestran la rotura de la simetría magnética biaxial en películas delgadas epitaxiales de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, mediante magnetometría vectorial Kerr. Se observan dos características novedosas: la no ortogonalidad de los ejes fáciles y procesos de inversión de imanación no simétricos alrededor de los ejes fáciles y difíciles. Ello se acentúa en el diagrama polar de la remanencia, que muestra una forma de mariposa. Los resultados experimentales se pueden explicar añadiendo al término anisotrópico biaxial una contribución anisotrópica uniaxial orientada según uno de los ejes duros de la anisotropía biaxial. Aplicando este modelo se pueden explicar los resultados experimentales de otros sistemas con rotura de simetría debido a una contribución anisotrópica uniaxial, pudiéndose extrapolar nuestras conclusiones de una manera general.

## 4 CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE $\text{Cu}_3\text{N}$ .

---

### 4.1 Introducción.

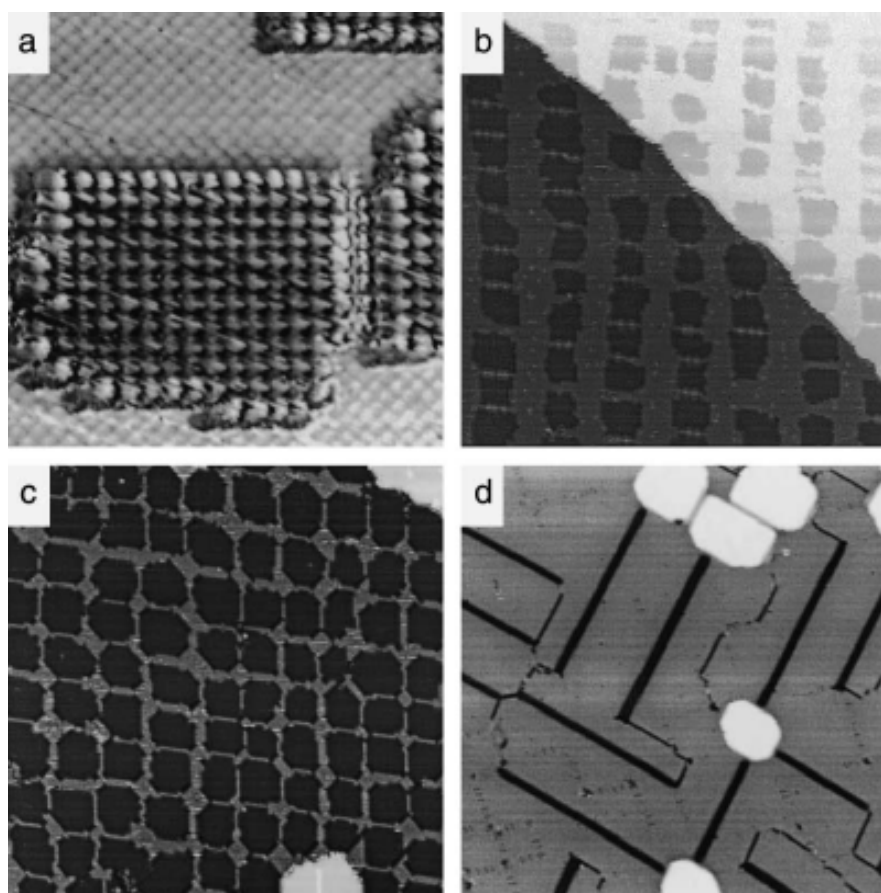
El sistema Cu-N, y en particular los nitruros de Cu, han despertado interés en los últimos tiempos por la posible aplicación en la industria de almacenamiento óptico y magnético de compuestos como  $\text{Cu}_3\text{N}$ ; y, por la formación de un patrón autoorganizado de nanoislas de nitrógeno sobre cobre, susceptible de ser utilizado en crecimientos de estructuras nanométricas.

La descomposición del nitruro de cobre,  $\text{Cu}_3\text{N}$ , en cobre y nitrógeno, a una temperatura cercana a  $350^\circ\text{C}$ <sup>172</sup>, debido a su baja estabilidad térmica, ha llevado a proponer su posible uso como medio de almacenamiento óptico (de sólo lectura) y como material precursor para la escritura de líneas y circuitos microscópicos de cobre mediante litografía láser de máscara. Se ha demostrado que la diferencia en la reflectancia entre una película de nitruro y una película descompuesta al ser calentada es lo suficientemente grande como para ser empleado como medio de grabación óptica. De este modo, es posible focalizar un diodo de luz láser sobre la película de nitruro para obtener bits de cobre suficientemente limpios y definidos<sup>172,173</sup>. Persiguiendo esta aplicación, se ha logrado la formación de puntos de  $3\text{ }\mu\text{m}$  de lado mediante la escritura por haz de electrones<sup>174, 175</sup>, y la generación de líneas microscópicas por escritura de máscara láser<sup>176, 177</sup>. Como se ha mencionado en el capítulo primero, otra aplicación propuesta es su uso como material aislante en una unión magnética de efecto túnel<sup>123</sup>.

Por otra parte, el sistema Cu-N ha sido muy estudiado durante los últimos años como sistema modelo de autoorganización. La adsorción de nitrógeno en  $\text{Cu}(001)$  a alta temperatura origina un patrón autoorganizado de islas cuadradas de N de  $52 \pm 4\text{ }\text{\AA}$  de lado separadas por líneas de cobre limpio<sup>142, 150</sup>. Sobre esta superficie nanoestructurada se han depositado metales magnéticos, como Fe<sup>145, 147</sup>, Co<sup>146, 142</sup> y Ni<sup>178</sup>, tratando de obtener patrones ferromagnéticos tales como matrices de puntos, líneas y pilares, que pudieran ser de utilidad para el almacenamiento magnético<sup>179, 180</sup>.

## 4.2 El sistema Cu-N.

El nitrógeno diatómico no se quimisorbe en superficies de cobre a temperatura ambiente<sup>181, 182</sup>. Sin embargo, si el gas se disocia mediante impacto electrónico durante la exposición<sup>102, 103, 183</sup>, la superficie de cobre es capaz de adsorber hasta media monocapa de N. La adsorción a temperatura ambiente origina una superficie desordenada<sup>103</sup>, aunque, dependiendo del recubrimiento y de la técnica experimental de crecimiento empleada, a veces se observa un débil patrón LEED  $c(2 \times 2)$  con mucho ruido de fondo<sup>102, 104, 184, 185</sup>. El calentamiento posterior a alta temperatura ( $\sim 350^\circ\text{C}$ ) da lugar a una superestructura ordenada  $c(2 \times 2)$ , con puntos LEED intensos y muy poca intensidad de fondo<sup>103, 104, 184-186</sup>. Si definimos 1 ML como la densidad de átomos de Cu en el plano (001), el recubrimiento de saturación asociado a la superestructura  $c(2 \times 2)$  es de  $\theta = 0,5$  ML.



**Figura 4.1.-** Imágenes STM de una superficie de Cu(001) tras la evaporación de N y su posterior calentamiento a  $350^\circ\text{C}$ <sup>187</sup>. (a)  $72 \times 72 \text{ \AA}^2$  mostrando resolución atómica de zonas limpias de Cu(1x1) y regiones  $c(2 \times 2)\text{N}$ . (b,c,d) Imágenes de  $500 \times 500 \text{ \AA}^2$ : (b) 0.25ML de N mostrando filas de islas cuadradas; (c) Matriz de islas de N a recubrimientos ligeramente por debajo de 0.5ML; (d) 0,5 M de N mostrando la superficie cubierta por estructuras de trincheras.

En función de la cantidad de nitrógeno adsorbido (para recubrimientos por debajo de la saturación), la formación del patrón de autoorganización sigue los siguientes pasos (Figura 4.1):

1.- Inicialmente aparecen islas cuadradas de  $52 \text{ \AA}$  de lado, con estructura  $c(2 \times 2)$  y cuyos lados están alineados en las direcciones  $\langle 100 \rangle$ . Debido a efectos electrónicos, con STM las islas se observan  $0,8 \text{ \AA}$  por debajo de la superficie<sup>104</sup>.

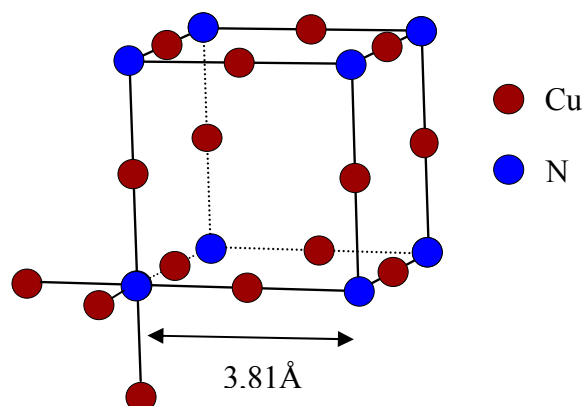
2.- Según aumenta el recubrimiento, las islas tienden a agruparse, alinéandose en filas de islas separadas  $7,2 \text{ \AA}$ , donde la separación entre filas corresponde a líneas de cobre limpio, alineadas en la dirección  $[010]$ .

3.- Incrementando el recubrimiento, la distancia entre filas disminuye, hasta que se llega a una distribución cartesiana de islas, donde las islas de nitrógeno forman una malla cuadrada casi perfecta sobre la superficie.

4.- Finalmente, las islas coalescen ( $0,5 \text{ ML}$ ), dando lugar en las fronteras a filas donde faltan átomos de N, que se visualizan en el STM como líneas oscuras orientadas en las direcciones  $\langle 110 \rangle$ .

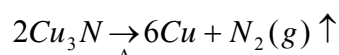
Los primeros modelos descriptivos de las islas se basaban en la estructura del  $\text{Cu}_3\text{N}$  volúmico (Figura 4.2), que presenta una red cúbica, donde la distancia entre primeros vecinos Cu-Cu es de  $2,69 \text{ \AA}$ , y, por tanto, un 5% mayor que en el Cu volúmico<sup>104</sup>. Sin embargo, resultados posteriores han demostrado que la capa  $c(2 \times 2)$  se encuentra totalmente en registro con el sustrato<sup>185</sup>. Dentro de cada isla, los átomos de N se adsorben en los huecos de orden cuatro, a una altura sobre el primer plano de cobre todavía incierta, variando según los experimentos publicados entre  $0 \text{ \AA}$  y  $0,6 \text{ \AA}$ <sup>186, 188, 189</sup>, con un valor teórico estimado según un cálculo de primeros principios de  $0,21 \text{ \AA}$ <sup>190</sup>.

El nitruro de cobre ( $\text{Cu}_3\text{N}$ ) presenta una estructura cúbica anti- $\text{ReO}_3$  con una constante de red de  $3,815 \text{ \AA}$ . Debido a esta estructura, es posible insertar otro átomo en el centro de la celda unidad, por lo que el  $\text{Cu}_3\text{N}$  puede comportarse como un anfitrión inorgánico.



**Figura 4.2.-** Estructura cristalográfica de  $\text{Cu}_3\text{N}$ .

La fase Cu<sub>3</sub>N es estable a temperatura ambiente debido a la existencia de una barrera que impide la recombinación en la superficie de los átomos de nitrógeno para formar moléculas N<sub>2</sub> (nótese que la entalpía de formación a 25°C es de 17,8 kcal/mol). Existe cierta controversia en relación a la temperatura de descomposición del material, variando desde 170 a 450°C<sup>175, 191-193</sup>. Durante el proceso de descomposición del Cu<sub>3</sub>N, el nitrógeno se desorbe según la siguiente reacción:



Eléctricamente el Cu<sub>3</sub>N es un semiconductor. Teóricamente se ha estimado su energía de gap en 0,23 eV<sup>194</sup> empleando ondas planas aumentadas lineales (LPAW) o en 0,32 eV<sup>195</sup> y 0.9 eV<sup>194</sup> empleando una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO). Los datos experimentales varían en el rango de 1,2 a 1,9 eV<sup>174, 195-200</sup>. Sus propiedades eléctricas y ópticas (resistividad, gap óptico) pueden variar notablemente con la inserción de átomos en sus numerosos sitios vacantes intersticiales (tanto Cu<sub>4</sub>N como Cu<sub>3</sub>NPd presentan carácter metálico<sup>194, 201</sup>) o con el contenido de nitrógeno (se ha sugerido que el gap de la película de Cu<sub>3</sub>N podría ser regulado mediante el control de la presión de nitrógeno durante el crecimiento por sputtering<sup>173</sup>).

La primera síntesis de Cu<sub>3</sub>N fue realizada en 1939 por Juza y Hahn, quienes lograron un material en polvo policristalino. Debido a la baja reactividad del cobre con el nitrógeno (el nitrógeno es insoluble en cobre), el Cu<sub>3</sub>N volúmico suele prepararse mediante una reacción de metátesis tomando como reactivos de partida el CuF<sub>2</sub> y el NH<sub>4</sub>F, o bien el Cu<sub>2</sub>O y el NH<sub>3</sub><sup>202</sup>.

Se han crecido películas delgadas de nitruros de cobre mediante un amplio abanico de técnicas experimentales, tales como “sputtering” de radiofrecuencia con magnetrón<sup>175, 196, 199, 203-210</sup>, “sputtering” DC<sup>176, 177</sup>, deposición de vapor asistida por iones<sup>172</sup>, plasma de radiofrecuencia supersónica a baja presión<sup>197</sup>, deposición reactiva de láser pulsado<sup>211</sup> y epitaxia de haces moleculares<sup>123, 200</sup>. En la mayoría de las ocasiones con estas técnicas se obtienen películas policristalinas con textura (001), aunque también se han crecido películas epitaxiales usando Pt/MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>203</sup> como sustratos.

Boerma et al. han crecido películas delgadas y monocristalinas de Cu<sub>3</sub>N sobre MgO(001) y γ'-Fe<sub>4</sub>N (001)<sup>122</sup>, mediante epitaxia de haces moleculares de cobre en un flujo de nitrógeno atómico de una fuente de plasma RF. También han crecido Cu<sub>3</sub>N sobre Cu(001), con el fin de obtener un crecimiento más epitaxial (dado que hay una



menor diferencia de parámetro de red entre el  $\text{Cu}_3\text{N}$  y el cobre), pero el resultado final no ha mejorado el crecimiento frente al experimento sobre  $\text{MgO}(001)$ <sup>200</sup>.

Hasta la fecha, la mayoría de los trabajos publicados sobre  $\text{Cu}_3\text{N}$  se han centrado en películas gruesas (decenas o cientos de nm), prestándose muy poca atención a las etapas iniciales de crecimiento de dicho material<sup>193, 195</sup>. Nuestra contribución se centra en mostrar la adsorción de N sobre  $\text{Cu}(001)$ , así como en describir las etapas iniciales de la formación de películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  de hasta 10 ML, haciendo uso de la epitaxia de haces moleculares de cobre en presencia de nitrógeno atómico obtenido de una fuente de plasma de radiofrecuencia (de forma análoga a los nitruros de hierro). Asimismo, empleando este nuevo método de implantación de nitrógeno, somos capaces de obtener el patrón nanoestructurado de islas de nitrógeno sobre cobre, que emplearemos en el capítulo 5 como sustrato de partida con el fin de situar moléculas de porfirina según un orden determinado, en este caso formando una red.

### **4.3 Sistema experimental.**

Las películas delgadas de nitruro de cobre sobre  $\text{Cu}(001)$ , hasta un grosor de 10 ML, han sido crecidas depositando simultáneamente cobre, proveniente de un evaporador de bombardeo electrónico, y nitrógeno, obtenido a partir de la fuente de plasma de radiofrecuencia<sup>19</sup>. En esta ocasión, se ha empleado nitrógeno molecular como gas de partida a una presión de  $10^{-1}$  mbar. La potencia aplicada era de 60 W.

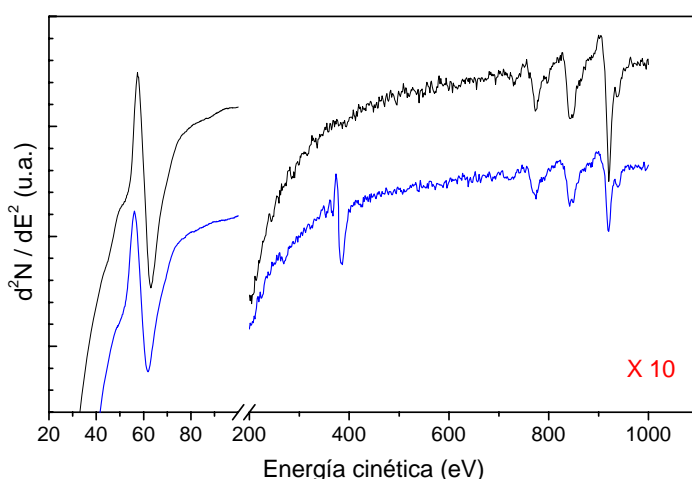
La tasa de deposición de cobre fue medida depositando una película delgada de hierro sobre el cristal de  $\text{Cu}(001)$  y, a continuación, evaporando cobre sobre la película de hierro, midiendo los espectros AES en función del tiempo (Figura 2.12). Los recubrimientos que se muestran a lo largo del capítulo para los nitruros de cobre fueron realizados midiendo el tiempo de deposición y se refieren a la tasa equivalente de cobre depositado en el sustrato, con un error estimado del 20%.

Durante el crecimiento, el sustrato de cobre se ha mantenido a temperatura constante, variando de temperatura ambiente a  $275^\circ\text{C}$ , en función del experimento. Gracias a experimentos anteriores<sup>200</sup>, sabemos que en condiciones similares de crecimiento es posible crecer una película delgada de  $\text{Cu}_3\text{N}$  sobre  $\text{Cu}(001)$  a  $150^\circ\text{C}$ . En aquellos experimentos donde se ha buscado la autoorganización de islas de N en cobre,

se ha partido de la adsorción de N y tras caracterizar mediante LEED, AES y STM la superficie, se ha procedido a calentar a una temperatura típica de  $350^\circ\text{C}$  durante  $10'$ .

#### 4.4 Adsorción de N en $\text{Cu}(001)$ y etapas iniciales del crecimiento de $\text{Cu}_3\text{N}$ .

La Figura 4.3 muestra un espectro típico AES de Cu limpio, con un pico a  $\sim 63$  eV correspondiente a la transición MVV y los tres picos típicos correspondientes a las transiciones LMM, a  $\sim 771$ ,  $845$  y  $920$  eV, respectivamente. El principal efecto de la adsorción de N sobre  $\text{Cu}(001)$  es la aparición de un pico a  $\sim 386$  eV, y un descenso en la intensidad de los picos de Cu, acompañados de un ligero cambio en sus posiciones energéticas.

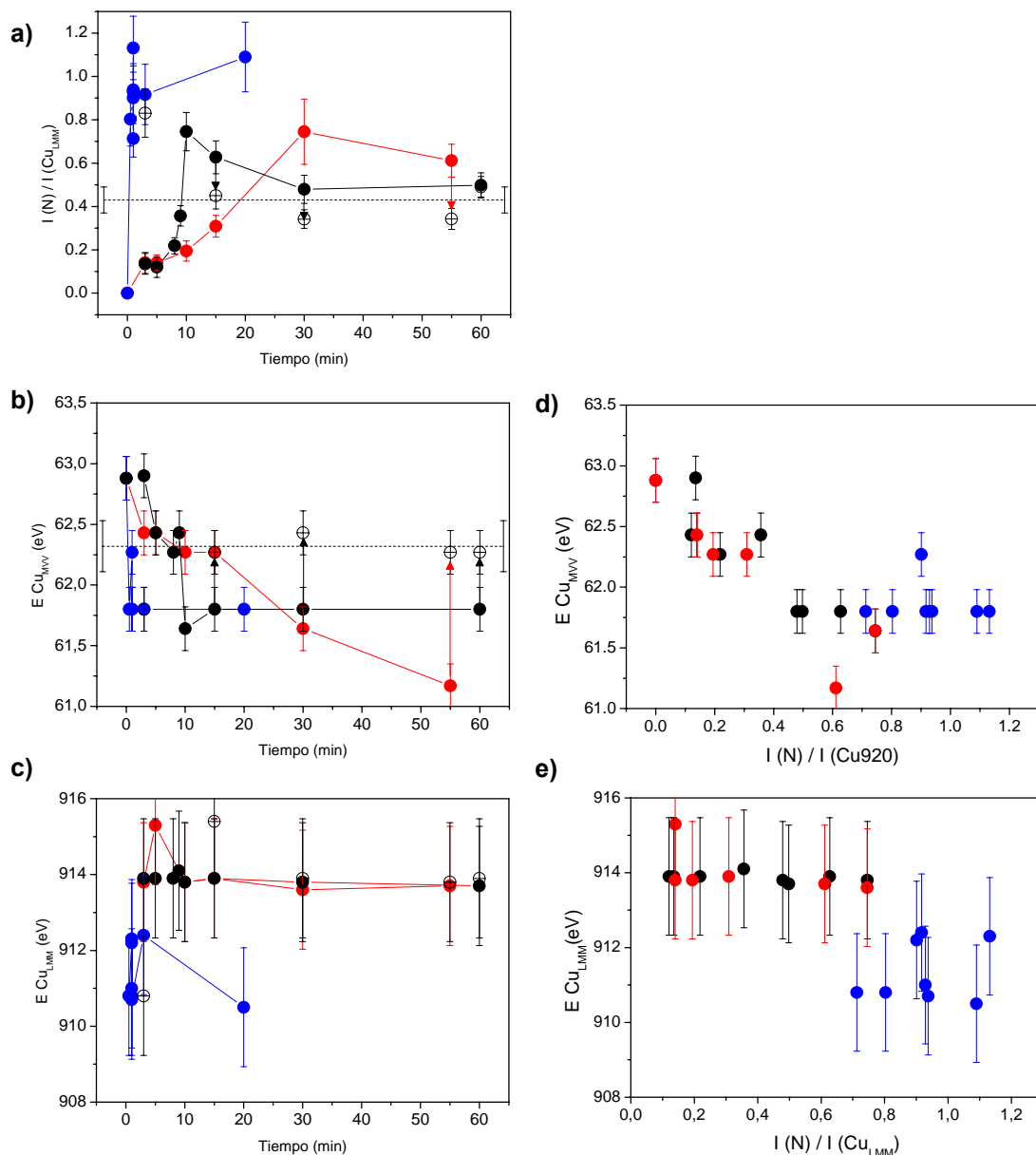


**Figura 4.3.-** Espectro AES de una superficie de  $\text{Cu}(001)$ : limpio (línea negra) y tras depositar N (línea azul).

La Figura 4.4.a muestra la intensidad del pico de nitrógeno (normalizada al pico de alta energía del sustrato,  $\text{Cu}_{920}$ ) para tres series de experimentos diferentes:

- 1.- Adsorción de N a temperatura ambiente (línea roja).
- 2.- Adsorción de N a  $150^\circ\text{C}$  (línea negra).
- 3.- Adsorción de N a  $150^\circ\text{C}$ , codepositando Cu (línea azul).

En la serie 1 (adsorción de N a temperatura ambiente) la intensidad del pico de nitrógeno aumenta al principio casi linealmente con el tiempo, hasta que alcanza el valor de saturación. Según aumenta la cantidad de nitrógeno adsorbido, el patrón LEED inicial ( $1\times 1$ ) se vuelve más difuso, aumentando la intensidad de fondo. En algunos casos se pueden visualizar algunos puntos débiles y difusos en las posiciones  $c(2\times 2)$ .



**Figura 4.4.** Análisis de espectroscopía Auger de una superficie de Cu(001) al depositar N en tres condiciones diferentes: Rojo (N a Temperatura Ambiente); Negro (N a 150°C); Azul (Cu+N a 150°C). Los círculos con cruz indican el valor tras calentar la muestra a 200°C y dejar enfriar a temperatura ambiente. Las gráficas de la izquierda muestran la evolución de la intensidad del pico AES de nitrógeno (~400 eV) normalizada a la intensidad del pico de  $\text{Cu}_{920}$  ( $I(\text{N}_{386})/I(\text{Cu}_{920})$ ) (a) y la posición de los picos AES de baja (b) y de alta (c) energía de Cu en función del tiempo. Las gráficas de la derecha representan la variación de la posición del pico de  $\text{Cu}_{60}$  (d) y de  $\text{Cu}_{920}$  (e) en función del cociente  $I(\text{N}_{400})/I(\text{Cu}_{920})$ .

En la serie 2 (adsorción de N a 150°C) la señal de N aumenta inicialmente más rápido que a temperatura ambiente, aunque el valor de saturación que se alcanza es similar. El patrón LEED es  $c(2 \times 2)$ , aunque con puntos bastante anchos.

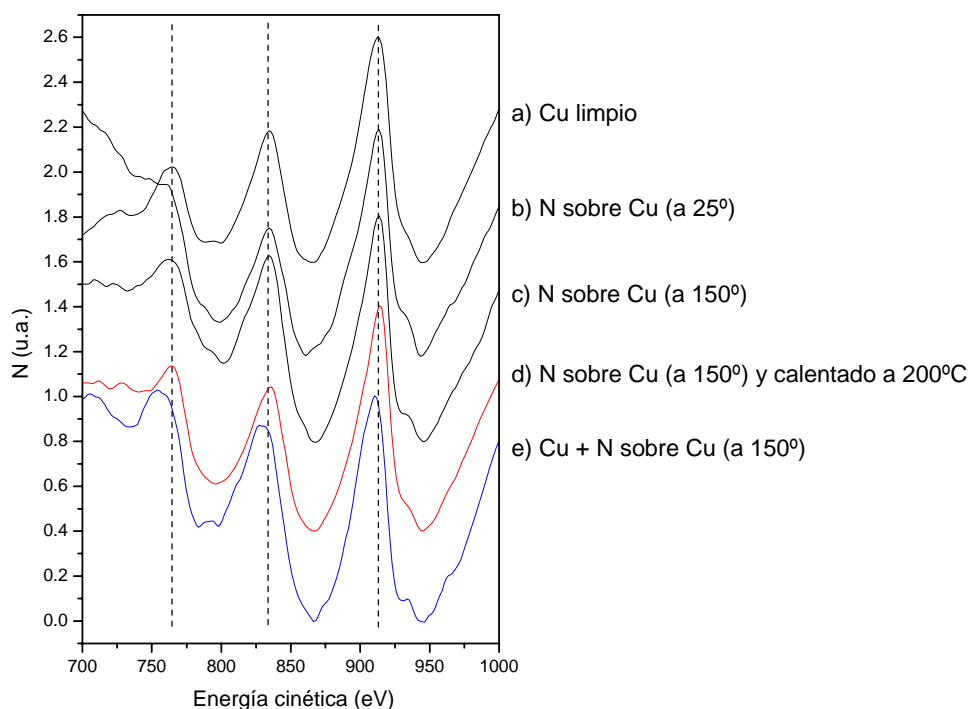
Finalmente, la serie 3, adsorción de N a 150°C codepositando Cu, presenta una adsorción inicial de N mucho más rápida, alcanzando antes el valor de saturación, que

ahora es significativamente más alto. El patrón LEED visible en todas las etapas de crecimiento es  $c(2 \times 2)$ .

Con el fin de interpretar cuantitativamente los datos Auger nos interesa obtener una calibración absoluta del recubrimiento. Como se ha comentado anteriormente, el recubrimiento de saturación de N quimisorbido sobre  $\text{Cu}(001)$  es de 0,5 ML. Ahora bien, es posible que cierta cantidad extra de N se incorpore al sustrato durante la adsorción, especialmente si se están codepositando simultáneamente átomos de Cu, que puedan enterrar el N por debajo de la superficie de Cu. Se sabe que el calentamiento de una superficie bombardeada por nitrógeno expulsa el nitrógeno que pudiera haber bajo la superficie, dejando tan sólo el nitrógeno atómico quimisorbido en la superficie, con un recubrimiento nominal de 0,5 ML<sup>212</sup>. Siguiendo este procedimiento, algunas muestras fueron calentadas a 200°C durante algunos minutos. El resultado de las mediciones AES tras el calentamiento se muestra en la Figura 4.4 (como un círculo con cruz). En las series 1 y 2, sin codeposición de Cu, el cocientes de intensidad después del calentamiento cambia a un valor casi igual para todas las muestras, mostrando el patrón LEED una simetría  $c(2 \times 2)$  con puntos nítidos y brillantes, sin casi intensidad de fondo. En consecuencia, se puede tomar este valor como el correspondiente a la adsorción de 0,5 ML de N en  $\text{Cu}(001)$ . Se puede entonces concluir que gracias al empleo de una fuente de plasma de nitrógeno atómico es posible adsorber (implantar) más de 0,5 ML de N en un cristal  $\text{Cu}(001)$ , incrementándose la adsorción de N si se codeposita simultáneamente Cu. Por otra parte, en la serie 3 el calentamiento no produce ningún resultado destacable en los cocientes de intensidad de los picos AES, ni tampoco en las posiciones energéticas o en la calidad del patrón LEED.

La Figura 4.4.b-c muestra la energía a la que aparecen los picos de baja y alta energía del Cu en función del tiempo de deposición. (En los picos de baja energía, la posición de energía se ha tomado como el mínimo cuando se representa el espectro AES como  $dN(E)/dE$ ; mientras que para los picos de alta energía se ha registrado el máximo al representar el espectro en la forma integral  $N(E)$ , tal y como muestra la Figura 4.5). En las series 1 y 2 (sin codeposición de Cu) el pico de baja energía del Cu se desplaza en función del tiempo de deposición, partiendo de ~62,9 eV y llegando a ~61,8 eV, con un cambio total de ~1,1 eV. Sin embargo, en la serie 3 (codeposición de Cu a  $T=150^\circ\text{C}$ ) el pico aparece desde el principio en 61,8 eV y permanece en esa posición según pasa el tiempo. El calentamiento a 200°C cambia la posición de energía de los picos de baja en

las series 1 y 2 hacia 62,3 eV, mientras que en la serie 3 no presenta cambios apreciables. Por el contrario, los picos de alta energía muestran un comportamiento diferente. En las series 1 y 2, permanecen constantes a 914 eV, la posición correspondiente al Cu limpio, mientras que para la serie 3 la posición del pico es desde los primeros instantes de  $\sim 911,5$  eV, y no cambia con el tiempo de deposición. Es interesante destacar que un corrimiento similar, de  $\sim 2.1$  eV hacia menores energía cinéticas, ha sido medido recientemente para esta misma transición Auger (pero excitada por rayos-X) cuando se crece  $\text{Cu}_3\text{N}$  sobre  $\text{Fe}(001)^{193, 195}$ . Por otra parte, en ninguna serie el calentamiento a  $200^\circ\text{C}$  provoca algún cambio destacable en el pico de alta energía.



**Figura 4.5.** Espectros AES en su forma integral de una superficie de  $\text{Cu}(001)$ : a) limpia; b) tras depositar N a temperatura ambiente; c) tras depositar N a  $150^\circ\text{C}$ ; d) Tras depositar N a  $150^\circ\text{C}$  y calentar la superficie resultante a  $200^\circ\text{C}$ ; e) tras depositar Cu y N a  $150^\circ\text{C}$ . Se resalta el desplazamiento del pico de alta energía a 914 eV en función del experimento.

El comportamiento de los picos Auger para las diferentes series se puede explicar teniendo en cuenta que el espesor que detectan los electrones de baja energía es muy distinto al de altas energías. En particular, la longitud de penetración para el pico de baja energía (62 eV) es del orden de 2-4 Å, mientras que para el pico de alta puede llegar a 10-12 Å (véase la Figura 2.9)<sup>45</sup>. En consecuencia, si sólo el pico de Cu de baja

energía muestra algún cambio al adsorber N (series 1 y 2), esto implica que el nitrógeno estará siendo adsorbido en la capa superficial. Por otra parte, si cambian el pico de baja y de alta energía, ello quiere decir que el N está siendo adsorbido tanto en la superficie como en el volumen (serie 3). Podemos concluir entonces:

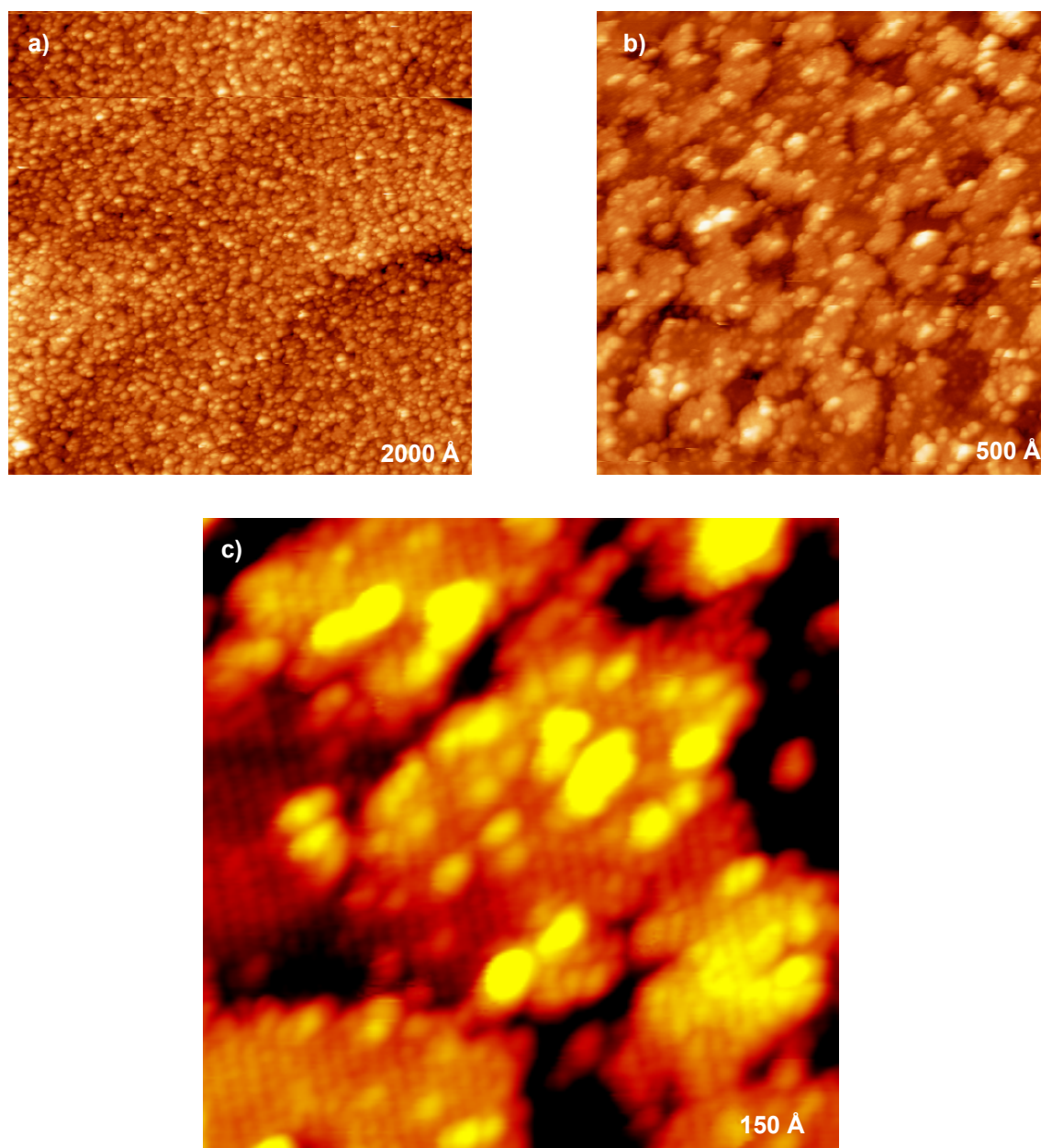
- En las series 1 y 2 el nitrógeno se adsorbe inicialmente en la superficie. Según aumenta el tiempo de deposición, cierta cantidad de N extra puede implantarse dentro de la capa inferior a la superficie. Tras el calentamiento a  $200^\circ\text{C}$ , el nitrógeno sumergido desaparece, y queda una superficie de Cu cubierta por una capa de nitrógeno ordenada formando una estructura  $c(2 \times 2)$ .

- En la serie 3, la cantidad de nitrógeno adsorbido es mucho mayor, dado que el N también es atrapado en el volumen. Desde el comienzo de la deposición, el cociente AES de N/Cu y la posición de la energía de los picos de baja y de alta permanecen constante, indicando la formación de un compuesto estequiométrico, muy probablemente  $\text{Cu}_3\text{N}$ , dado que éste es el compuesto más estable a la temperatura de crecimiento de  $150^\circ\text{C}^{200}$ . Ello es consistente con la posición del pico Auger del Cu de alta energía y con el patrón LEED  $c(2 \times 2)$  observado, aunque el hecho de que los puntos de difracción se presenten muy anchos, muestra, como veremos a continuación en las imágenes de microscopía túnel, que hay cierto grado de desorden en el crecimiento de la película de  $\text{Cu}_3\text{N}$ .

Con el fin de intentar visualizar las primeras etapas del crecimiento del  $\text{Cu}_3\text{N}$  se han realizado medidas de microscopía de efecto túnel en las diferentes series.

La Figura 4.6.a-b muestra imágenes túnel tras la adsorción de N en Cu(001) a temperatura ambiente a una presión de  $10^{-2}$  mbar (serie 1). A gran escala la superficie es plana, con una rugosidad de  $2,1 \text{ \AA}$  (calculada sobre un área de  $500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$ ), pudiéndose distinguir las terrazas con claridad. Sobre las mismas se observa la formación de granos de tamaño variable entre  $5 \text{ \AA}$  y  $20 \text{ \AA}$ . Disminuyendo la escala, se puede resolver la estructura granular, observándose dos tipos de estructuras cuadradas de puntos blancos (rotadas  $45^\circ$  entre sí): una primera estructura con una separación entre puntos blancos de  $5,5 \text{ \AA}$  y una segunda estructura con una separación de  $3,6 \text{ \AA}$ . (Esta misma morfología, aunque con imágenes túnel de mejor calidad, puede verse en la Figura 4.9, correspondiente a la adsorción de N a  $150^\circ\text{C}$ ). En la literatura ha habido discrepancias en la interpretación de las imágenes STM de la adsorción de N en Cu(001)<sup>212-216</sup>, en relación a si los átomos que se visualizan formando la estructura de

3,6 Å son de Cu o de N, imponiéndose finalmente la suposición de que las protuberancias corresponden a los átomos de N.



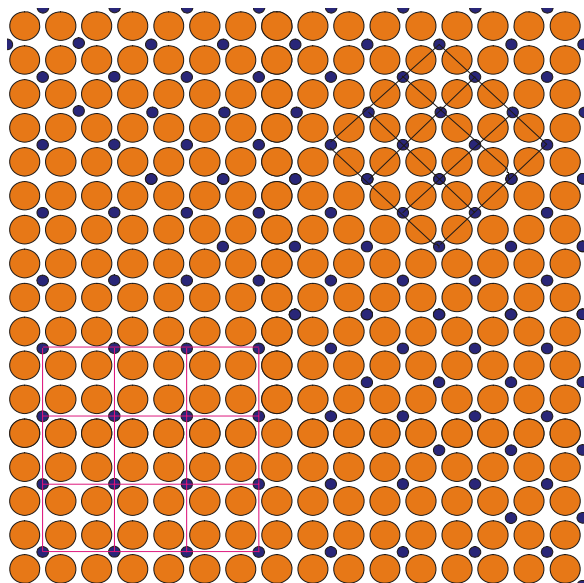
**Figura 4.6.** Imágenes túnel de la superficie de Cu (001) tras depositar 5 Å de N a 25°C con  $P=10^{-2}$  mbar: a)  $I = 0,38$  nA,  $V = 1,53$  V; b)  $I = 0,34$  nA,  $V = 1,63$  V; c)  $I = 0,31$  nA,  $V = 1,63$  V.

Nuestros resultados también se explican suponiendo que los átomos blancos son de nitrógeno. Bajo esta hipótesis, la estructura de 5,5 Å correspondería a zonas donde no se ha adsorbido la suficiente cantidad de nitrógeno y éste ha formado una estructura 2x2 con respecto al Cu (001), lo que da lugar a un parámetro de red de 5,12 Å, bastante cercano al experimental. En resumen, probablemente, la superficie se encuentre dividida



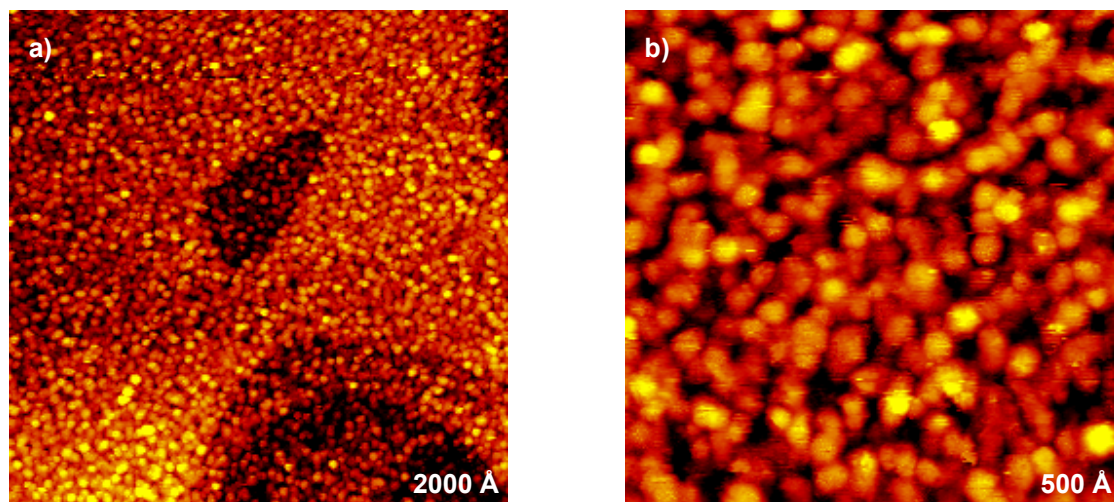
en dominios con nitrógeno desordenado, con nitrógeno ordenado formando una  $2 \times 2$ , y, por último, con N saturando la superficie, dando lugar a una reconstrucción  $c(2 \times 2)$ .

En la Figura 4.7, se muestra un esquema de los dos dominios ordenados que aparecen en la superficie,  $(2 \times 2)$  y  $c(2 \times 2)$ , resaltando sus celdas unidades respectivas.



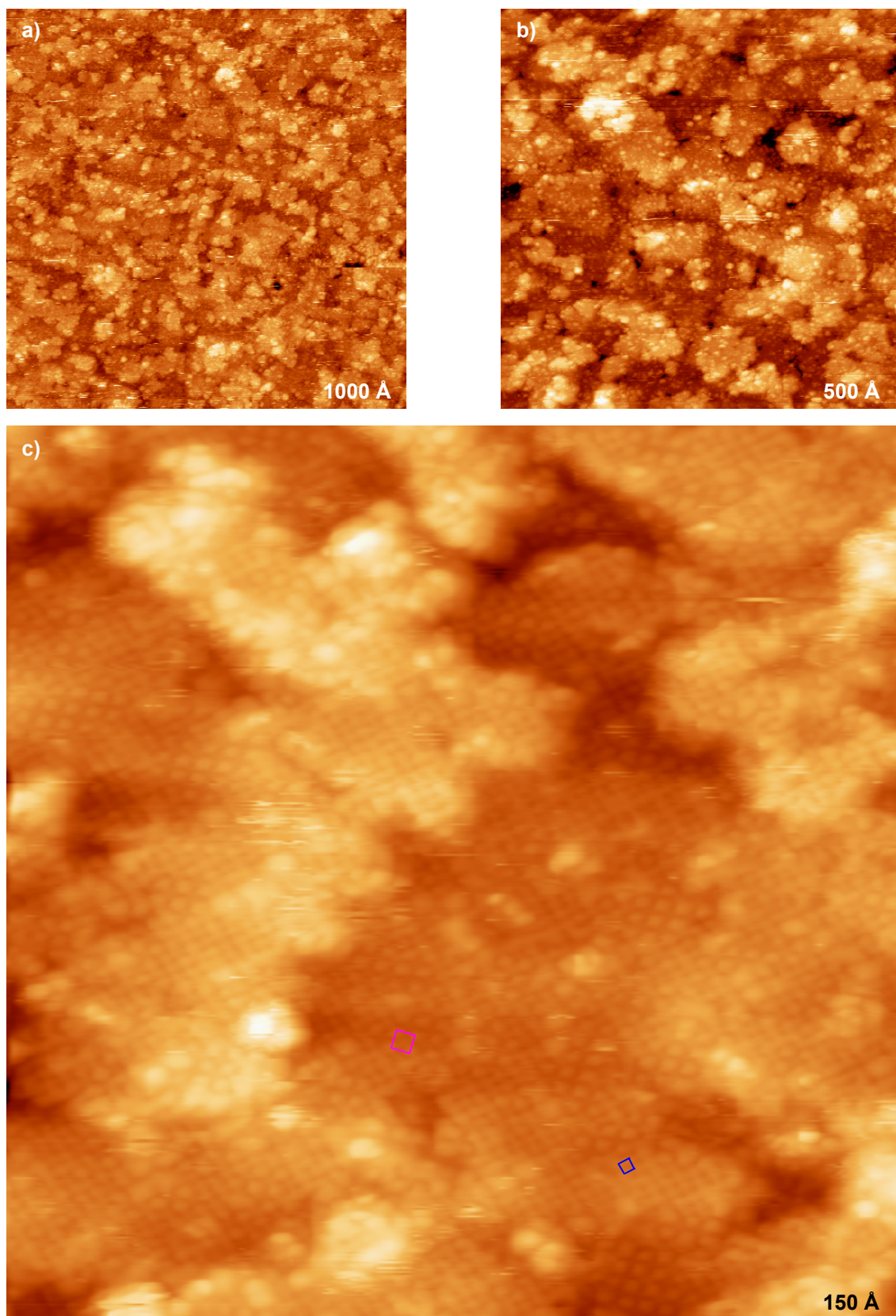
**Figura 4.7** Estructuras ordenadas de N en Cu(001) a temperatura ambiente. El dominio izquierdo corresponde a la terminación superficial  $2 \times 2$  (celda unidad en rosa). El dominio derecho representa la reconstrucción  $c(2 \times 2)$  (celda unidad en azul).

Al aumentar la cantidad de nitrógeno depositado hasta alcanzar el nivel de saturación (Figura 4.8), la muestra sigue presentando una superficie plana, con una rugosidad de  $0,14 \text{ \AA}$  (evaluada sobre una superficie de  $500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$ ), con terrazas grandes y distinguibles, cubiertas por granos de tamaño variable entre  $15 \text{ \AA}$  y  $60 \text{ \AA}$ , aunque ahora no se pudo obtener resolución atómica.



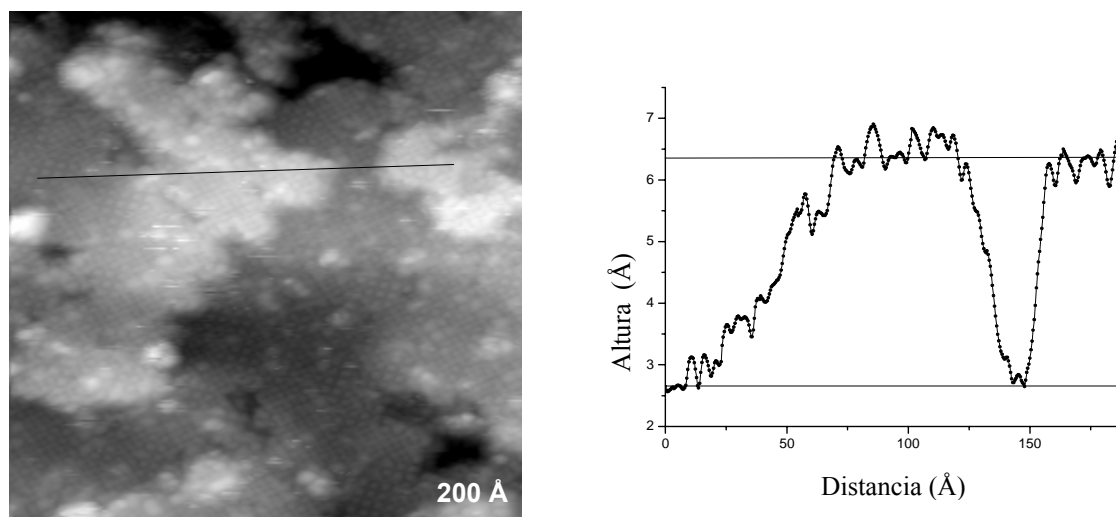
**Figura 4.8.** Imagen STM de una superficie de Cu(001) tras evaporar 15' de N a  $25^\circ\text{C}$  con  $P = 10^{-1} \text{ mbar}$ : a)  $I = 0,75 \text{ nA}$ ,  $V = 1,06 \text{ V}$ ; b)  $I = 0,72 \text{ nA}$ ,  $V = 1,06 \text{ V}$ .





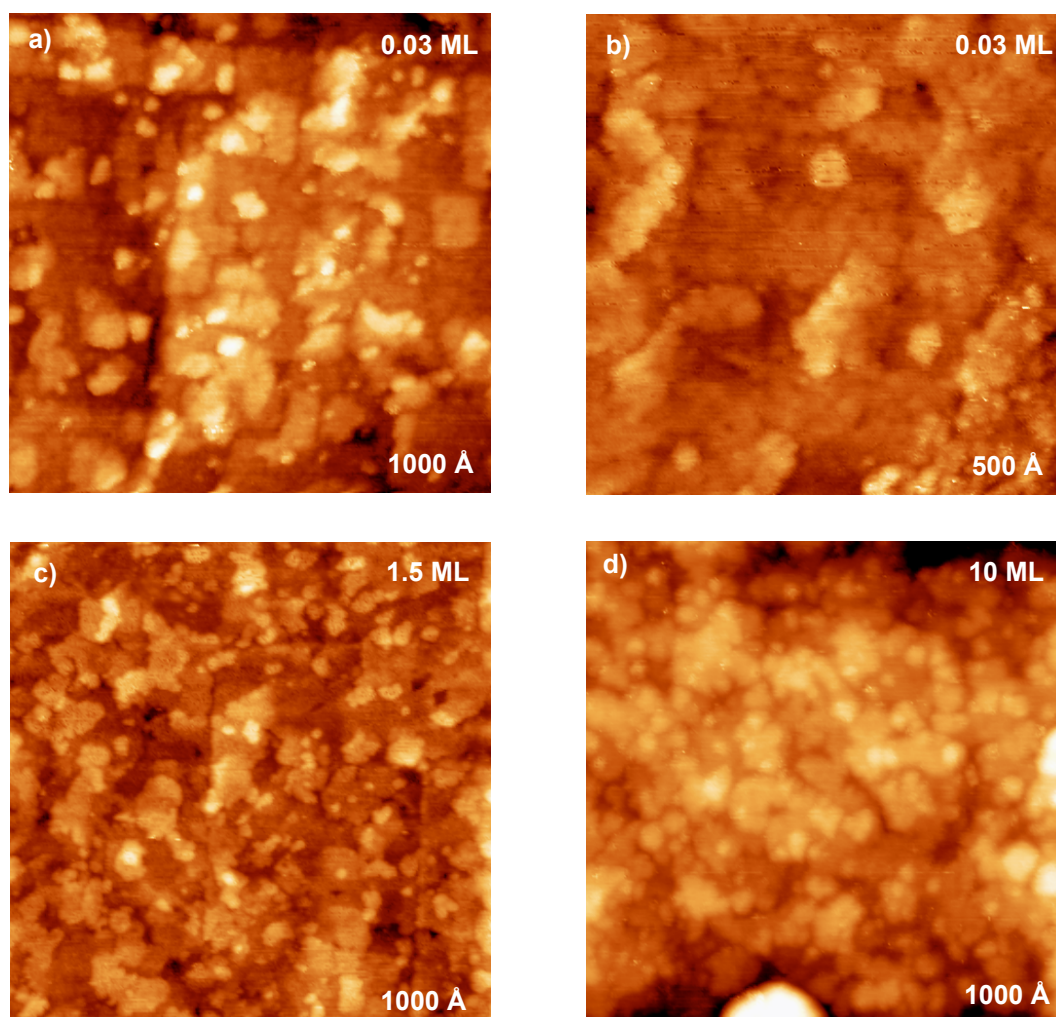
**Figura 4.9.** Imágenes STM de la superficie de Cu(100) tras la evaporación de 20' de N en Cu(001) a 150°C y  $P = 10^{-1}$  mbar. Se muestra en azul la celda c(2x2) y en rosa la celda 2x2, ambas de N sobre Cu(001). a)  $I = 1.42$  nA ,  $V = 1,63$  V; b)  $I = 0,85$  nA,  $V = 0.99$  V ; c)  $I = 0,80$  nA ,  $V = 1,40$  V.

Como hemos mencionado, al aumentar la temperatura del sustrato a  $150^\circ\text{C}$  (serie 2), aumenta la adsorción inicial de nitrógeno, pero el valor final alcanzado es prácticamente el mismo. En este caso, la superficie presenta una morfología similar al caso anterior, aunque ahora no se distinguen los escalones originales del cristal de Cu, tal y como se muestra en la Figura 4.9.a. En la figura 4.9.c puede verse con más detalle la estructura de la superficie, apreciándose la formación de terrazas planas, que se inclinan. El perfil de la Figura 4.10 muestra cómo las terrazas que comienzan siendo planas, se inclinan durante  $40\text{-}50\text{ \AA}$  hasta una altura de  $\sim 3,7\text{ \AA}$  ( $\sim 2\text{ ML}$ ). En la parte superior de esta pendiente vuelven a ser planas unos  $50\text{ \AA}$  y finalmente tienen una caída abrupta de  $\sim 3,7\text{ \AA}$ , con respecto al sustrato de partida. Probablemente la presencia de N en la superficie origina un aumento en la tensión superficial, que en el rango de temperaturas que trabajamos ( $\sim 150^\circ\text{C}$ ) se traduce en la formación de dislocaciones.



**Figura 4.10.** Perfil de una muestra de N sobre Cu(001) a  $T=150^\circ\text{C}$ , donde se aprecia la inclinación de las terrazas, seguida de una zona plana, acabando en una caída abrupta de dos escalones, zona plana y una subida abrupta a otra terraza plana. ( $I = 0,83\text{ nA}$ ,  $V = 1,40\text{ V}$ ).

En la imagen de la Figura 4.9.c se aprecia claramente la distribución de los átomos de N, que suponemos corresponden a los puntos claros. Como en el caso anterior se observa que existen dos redes cuadradas de distinto tamaño y rotadas entre sí  $45^\circ$ : una red  $2\times 2$  (de tamaño  $5,4\text{ \AA}$ ) y una red  $c(2\times 2)$  (de tamaño  $3,8\text{ \AA}$ ). Al igual que ocurría a temperatura ambiente, interpretamos que la primera terminación ( $2\times 2$ ) es una distribución de átomos de N en Cu(100) previa a la saturación de la superficie con N que produce la estructura  $c(2\times 2)$ .



**Figura 4.11.** Imágenes STM de la superficie de  $\text{Cu}(001)$  tras la codeposición de Cu y N: a y b ) 0,03 ML de Cu; c) 1,5 ML; d) 10 ML.

Cuando se codeposita Cu y N atómico con el sustrato a  $150^\circ\text{C}$  (serie 3), inicialmente la morfología de la superficie (Figura 4.11.a-b) es similar a los casos anteriores, mostrando el mismo tipo de estructuras, pero ahora se produce el crecimiento de un compuesto de Cu y N, ya que el Cu depositado es capaz de adsorber más N, dejando enterrado el N ya adsorbido. Para bajos recubrimientos, incluso, la superficie parece replicarse a sí misma (Figura 4.11.c), reproduciendo la misma estructura de dislocaciones, aunque posteriormente la película se vuelve más granular (Figura 4.11.d). Todo parece indicar, entonces, que se está formando una película compuesta de Cu y N con una estequiometría uniforme, probablemente  $\text{Cu}_3\text{N}$ , como se deduce de los datos Auger. No obstante, la diferencia de un 5,5% entre los parámetros de red del Cu ( $3,615 \text{ \AA}$ ) y del  $\text{Cu}_3\text{N}$  ( $3,816 \text{ \AA}$ ), así como la distinta estructura cristalográfica, contribuyen a

dificultar el crecimiento epitaxial. Por otra parte, la obtención de un patrón LEED  $c(2 \times 2)$  con haces difractados anchos desde el comienzo del crecimiento e incluso después de depositar 10 ML de Cu (con su correspondiente cantidad de N), indica que los granos de la película crecen preferentemente en la dirección (001).

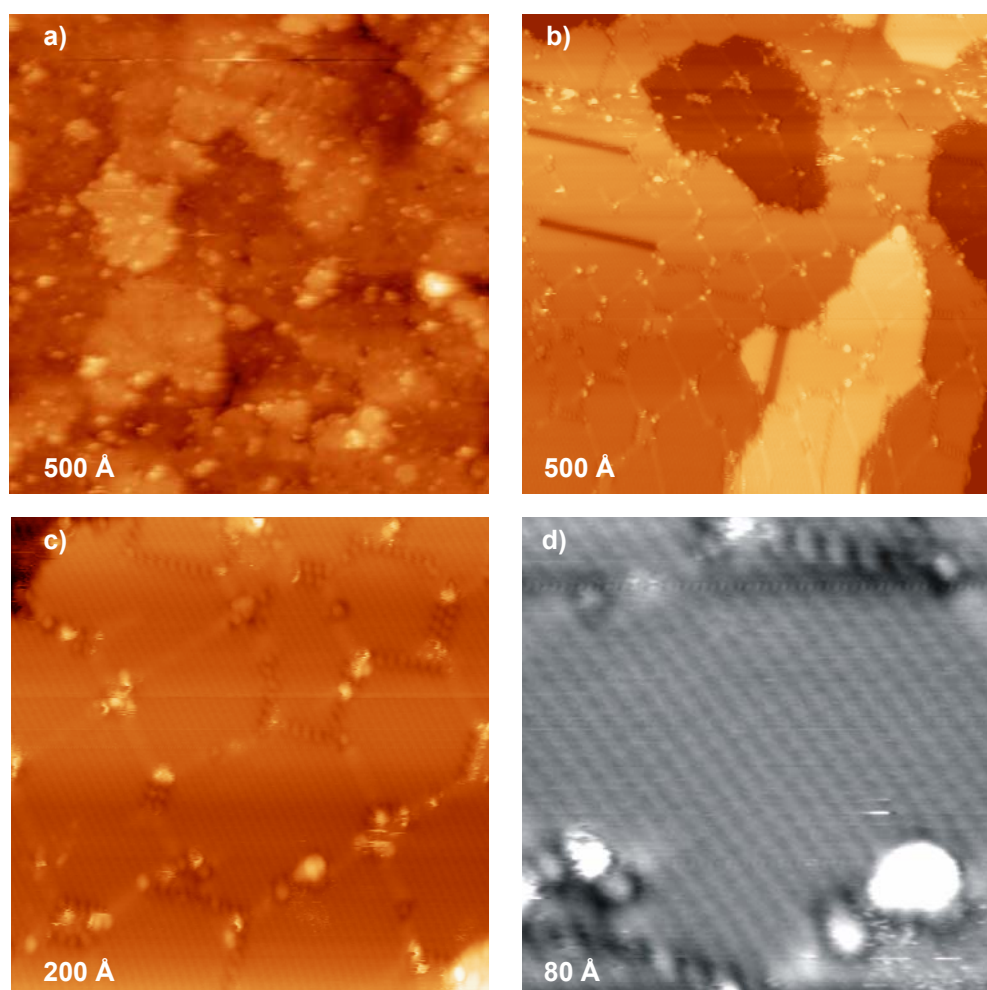
#### **4.5 Autoorganización de N en Cu (001)**

La última fase de nuestro estudio sobre el sistema Cu-N ha consistido en analizar la autoorganización de nitrógeno sobre Cu(001). En particular, tras la adsorción de nitrógeno, hemos procedido a calentar la superficie en varias etapas, aumentando en  $50^\circ\text{C}$  cada vez, llegando a una temperatura típica de  $350^\circ\text{C}$  durante  $10'$ . En los primeros experimentos comprobamos mediante STM el aspecto de la superficie. El objetivo último era lograr una superficie nanoestructurada formada por una matriz de islas cuadradas de N del entorno de  $50 \text{ \AA}$  de lado, con el mayor grado de orden a largo alcance.

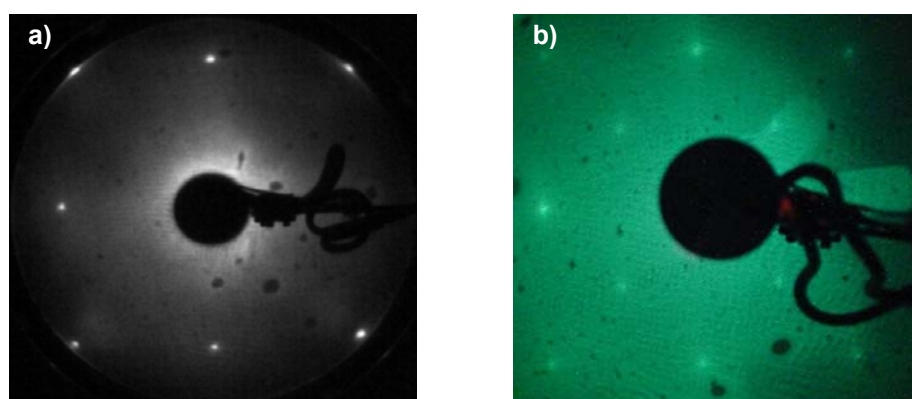
Como hemos visto, la deposición de N sobre Cu(001) a  $150^\circ\text{C}$  produce terrazas planas con demasiados niveles expuestos (Figura 4.6 y 4.12.a). Al aumentar la temperatura a  $350^\circ\text{C}$  disminuye el número de escalones, ofreciendo la superficie terrazas amplias donde aparecen islas cuadradas de N, orientadas según las direcciones  $\langle 100 \rangle$  y separadas por líneas de átomos de Cu (Figura 4.12.b-d). Las islas presentan un tamaño medio de  $40\text{-}60 \text{ \AA}$ , con una forma aproximadamente cuadrada y que por efectos electrónicos se visualizan  $0.6\text{-}0.8 \text{ \AA}$  por debajo del sustrato<sup>104, 217</sup>.

El mecanismo de formación de estas islas de nitrógeno es complejo, estando actualmente bajo debate<sup>180</sup>. Estudiando la formación del patrón de N/Cu(001) en función del recubrimiento de N, se propone como responsable de la autoorganización un modelo continuo de interacciones elásticas repulsivas de largo alcance<sup>218</sup> (fruto de las fuerzas que se originan como consecuencia de la variación del estrés de superficie en las islas de nitrógeno frente a las zonas de cobre limpio), al que se añaden interacciones atractivas entre las islas tanto de corto, como de largo alcance (atracción que explicaría la evolución del patrón en las etapas iniciales de bajo recubrimiento de N)<sup>217</sup>.





**Figura 4.12** . Imágenes STM de la autoorganización de islas de N en Cu(001): a) 0,4ML de N; b-d) tra calentar a 350°C durante 10'. La imagen de alta resolución se muestra en blanco y negro para resaltar la resolución atómica. Condiciones túnel: a)  $I = 0,24 \text{ nA}$ ,  $V = 1,25 \text{ V}$ ; b-d)  $I = -0,63 \text{ nA}$ ,  $V = -1,63 \text{ V}$ .

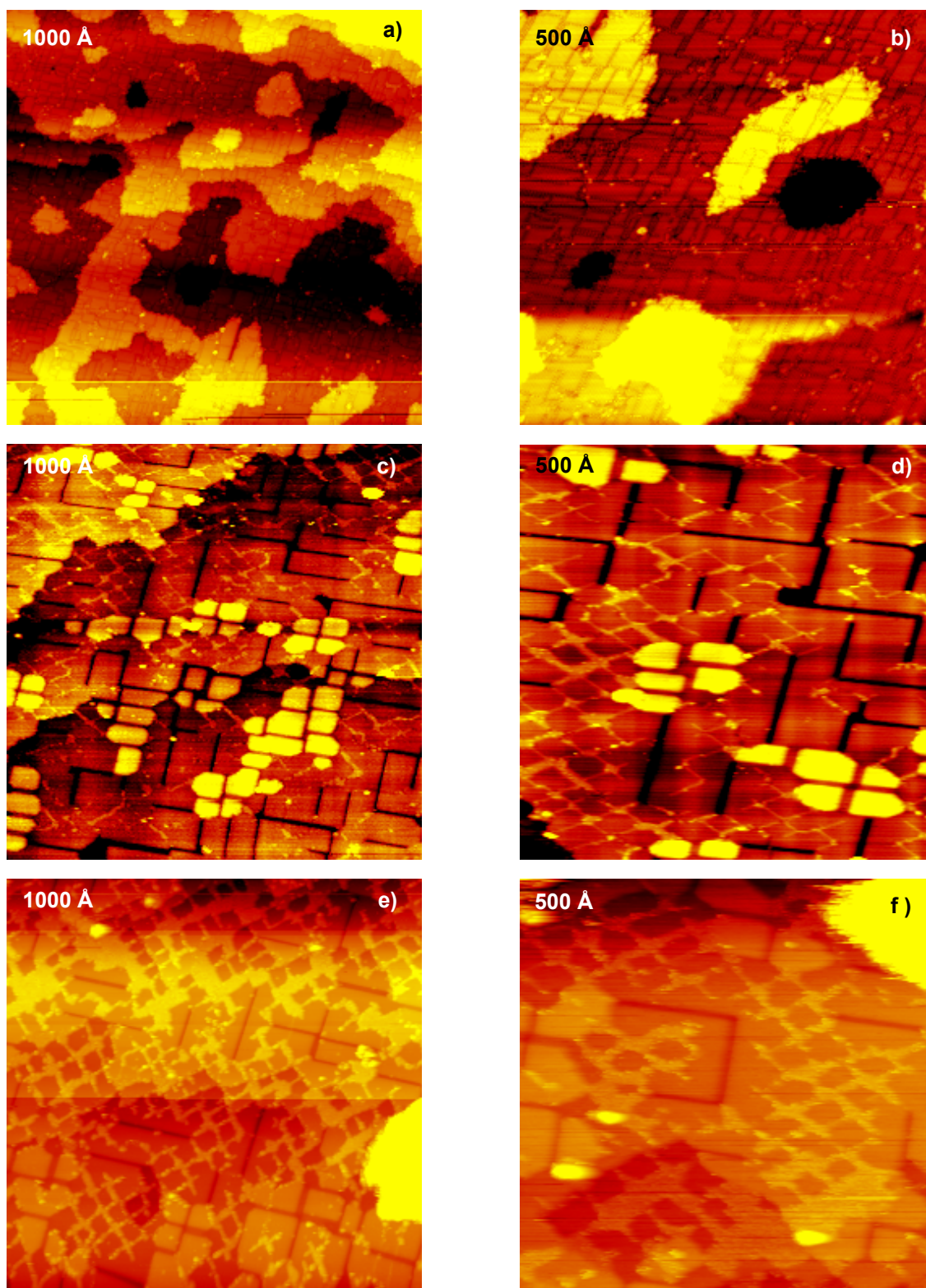


**Figura 4.13.** a) LEED a 120 eV de una superficie de Cu(001); (b) LEED a 120 eV de una superficie de 0,4ML de N sobre Cu(001) calentada a 350°C durante 10'.

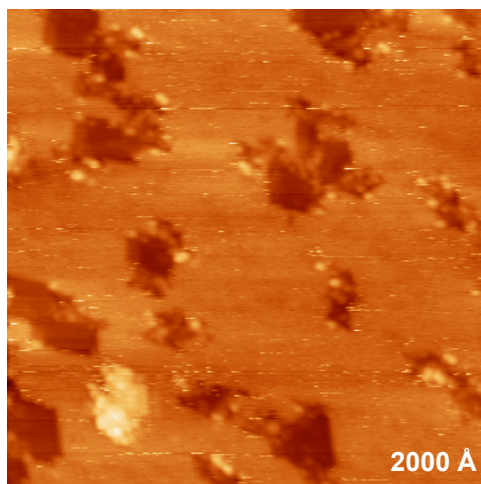
El patrón LEED de la superficie presenta una simetría  $c(2 \times 2)$  con respecto al sustrato  $\text{Cu}(001)$  (Figura 4.13.a). Imágenes con resolución atómica (Figura 4.12.d) confirman que este patrón tiene su origen en el interior de las islas, donde se observa una red cuadrada con un parámetro de red de 3,6 Å.

Una temperatura de calentamiento superior a 350°C produce una superficie con grandes terrazas, pero tiene como consecuencia la desorción continua del nitrógeno, lo que acaba en la destrucción final de las islas. Este efecto puede apreciarse en la secuencia de las Figura 4.14 y Figura 4.15, donde se muestra el aspecto de una superficie de Cu tras haber depositado media monocapa de nitrógeno e ir aumentando la temperatura del sustrato progresivamente. Inicialmente la superficie muestra la coalescencia de islas (Figura 4.14.a-b), lo que da lugar a la aparición de líneas de frontera (“trincheras”) en la dirección  $\langle 110 \rangle$ , que aparecen en las imágenes como líneas negras, y corresponden a filas donde faltan átomos de nitrógeno. Tras aumentar la temperatura a 400°C (Figura 4.14.c-d) se ha desorbido una pequeña cantidad de nitrógeno, comenzándose a distinguir de nuevo las islas de nitrógeno. Un nuevo incremento de la temperatura a 450°C provoca la práctica desaparición de todas las líneas de frontera, y la observación de amplias zonas con muy pocas islas de nitrógeno (Figura 4.14.e-f). Finalmente, un aumento en la temperatura superior a 500°C provoca la destrucción de las islas (Figura 4.15).

El modelo de autoorganización seguido por las superficies de partida coincide con el publicado anteriormente<sup>187, 217</sup>. En la morfología final sólo cambia el número de terrazas y escalones en la escala de trabajo de 2000 Å. Ahora bien, este aspecto es clave, dado que posteriormente depositaremos moléculas de porfirinas sobre la superficie, con el fin de que se autoorganicen formando una red, y para ello necesitamos una superficie con terrazas lo más grandes posibles.



**Figura 4.14.** Imágenes STM mostrando la desorción de N adsorbido sobre Cu(001) al aumentar la temperatura del sustrato desde 350°C a 450°C, en pasos de 50°C: a-b) 0,5 ML a 350°C; c-d) 0,4 ML a 400°C; e-f) 0,3 ML a 450°C. Parámetros túnel: a)  $I = -0,36 \text{ nA}$ ,  $V = -2,50 \text{ V}$ ; b)  $I = -0,45 \text{ nA}$ ,  $V = -2,50 \text{ V}$ ; c)  $I = -0,52 \text{ nA}$ ,  $V = -1,74 \text{ V}$ ; d)  $I = -0,30 \text{ nA}$ ,  $V = -1,59 \text{ V}$ ; e)  $I = 0,54 \text{ nA}$ ,  $V = 1,25 \text{ V}$ ; f)  $I = 0,45 \text{ nA}$ ,  $V = 1,25 \text{ V}$ .



**Figura 4.15.** Imagen STM de la superficie de Cu(001) tras la evaporación de 0,3 ML de N a temperatura ambiente y posterior calentamiento a 500°C.

## 4.6 Conclusiones

Durante este capítulo hemos estudiado la formación de nanoestructuras autoorganizadas en Cu(001) mediante la adsorción de nitrógeno atómico y el crecimiento de nitruros de cobre en Cu(001) mediante epitaxia de haces moleculares de Cu en presencia de nitrógeno atómico. Hemos centrado nuestros esfuerzos en controlar la temperatura del sustrato, los ritmos de evaporación del nitrógeno y del Cu, así como los calentamientos, con el fin de obtener patrones nanoestructurados adecuados.

Al exponer la superficie de cobre a temperatura ambiente al flujo de átomos de nitrógeno, algunos de ellos se implantan en la superficie, e incluso en capas subyacentes, aunque sin adentrarse en el interior del sustrato. Un calentamiento a 200°C deja sólo 0,5 ML de N adsorbido en la superficie de Cu. Morfológicamente, la adsorción de N se traduce en una superficie plana, con muy poca rugosidad media, cubierta por granos de tamaño variable (5-40 Å). En imágenes con resolución atómica se aprecian zonas desordenadas y zonas ordenadas según dos tipos de dominios con estructuras 2x2 y c(2x2).

Un aumento en la temperatura del sustrato a 150°C durante la deposición de átomos de nitrógeno incrementa la adsorción inicial de éstos en la superficie, aunque sin cambiar el nivel de saturación. La superficie presenta terrazas inclinadas donde conviven dominios de nitrógeno formando una terminación superficial 2x2, con dominios de la reconstrucción c(2x2).



La mayor adsorción de nitrógeno a 150°C que a 25°C resulta intrigante, dado que en principio, la adsorción de átomos debería ser mayor cuanto más fría estuviera la superficie. Ahora bien, el espectro de masas revela que la fuente de plasma origina también especies iónicas de nitrógeno molecular, atómico y, sobre todo, amoníaco. Una mayor temperatura de la superficie podría romper entonces dichas especies, traduciéndose en un incremento de la adsorción neta de nitrógeno.

Por otra parte, la codeposición de Cu y de N sobre Cu(001) a 150°C aumenta considerablemente la adsorción de N desde el comienzo, especialmente a 150°C. Dicho N está interviniendo en el crecimiento de la película de  $\text{Cu}_3\text{N}$ , originando finalmente una película rugosa con granos orientados en la dirección (001).

Por último hemos concentrado nuestros esfuerzos en calentar hasta 350°C las superficies de Cu, tras depositar nitrógeno en ellas. Hemos conseguido crear un patrón nanoestructurado sobre la superficie de cobre, empleando un método nuevo de deposición de nitrógeno basado en nuestra fuente de plasma de radiofrecuencia. Dicho patrón presenta filas de islas cuadradas equiespaciadas de nitrógeno sobre Cu(001) de 50 Å de lado, donde al aumentar el recubrimiento, se reduce la distancia entre filas hasta crear una malla cuadrada perfecta. Esta superficie nanoestructurada va a servir en el próximo capítulo para crear un patrón artificial reticular de moléculas de porfirina en cobre, totalmente novedoso y muy prometedor tanto en sus aplicaciones científicas como técnicas, según veremos a continuación..

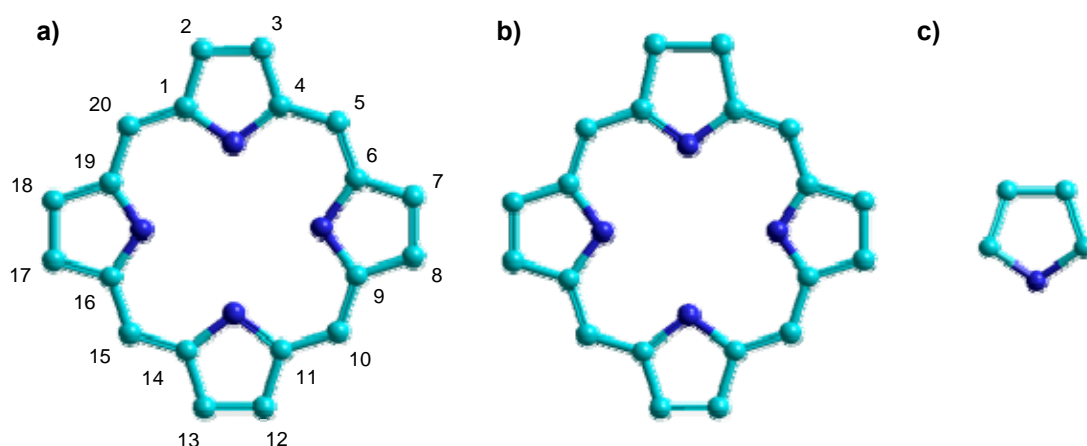


## 5 AUTOORGANIZACIÓN DE PORFIRINAS EN Cu(001).

### 5.1 Introducción.

Hasta el momento hemos centrado nuestro interés en el crecimiento y autoorganización de sistemas inorgánicos. En el presente capítulo estudiaremos la autoorganización de sistemas moleculares, inicialmente sobre un sustrato de cobre limpio y, posteriormente, sobre un patrón nanoestructurado de islas de nitrógeno sobre cobre. Hemos seleccionado una molécula derivada de la porfirina, principalmente por su importancia biológica y tecnológica, así como por su escasa interacción con el sustrato, con el fin de que los resultados que obtengamos puedan ser extrapolados a otras superficies.

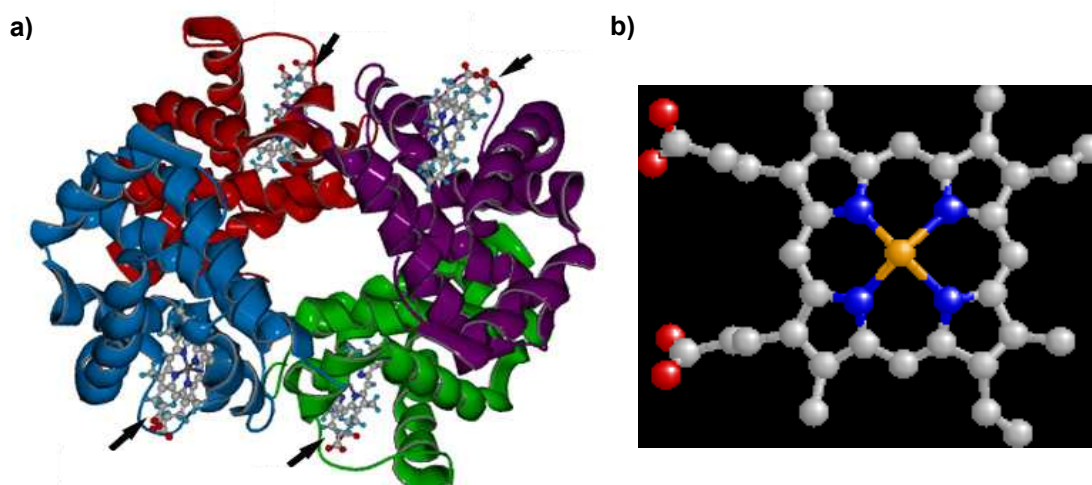
Una porfirina (Figura 5.1.a) es un macrociclo heterocíclico formado por 4 subunidades de pirrol unidas en posiciones opuestas a través de cuatro puentes alqueno ( $=CH-$ ). El macrociclo presenta 22 electrones  $\pi$ , 18 de los cuales se encuentran activos en el sistema conjugado, por lo que se cumple la regla de Hückel (el número de electrones  $\pi$  deslocalizados es  $4n + 2$ , con  $n = 0, 1, 2, 3...$ ), dando lugar a las propiedades aromáticas de las porfirinas. Precisamente, el carácter aromático del sistema se traduce en propiedades cromáticas, de donde la porfirina toma su nombre etimológico, del griego porfirus, que significa púrpura.



**Figura 5.1.** Representación química bidimensional de: a) porfirina (se muestra la numeración de los átomos de C según la convención estándar); b) clorina ; c) pirrol. (No se muestran los átomos de H).

Las porfirinas pueden coordinarse fácilmente con metales (Fe, Mg, Zn, Cu, Ni, Co) en su cavidad central. Sin el metal se denominan bases libres o porfirinas vacías. Asimismo resulta sintéticamente factible añadir grupos en las posiciones meso (posiciones 5-, 10-, 15-, 20-, Figura 5.1.a) por lo que el abanico de porfirinas disponibles actualmente en el mercado es bastante amplio.

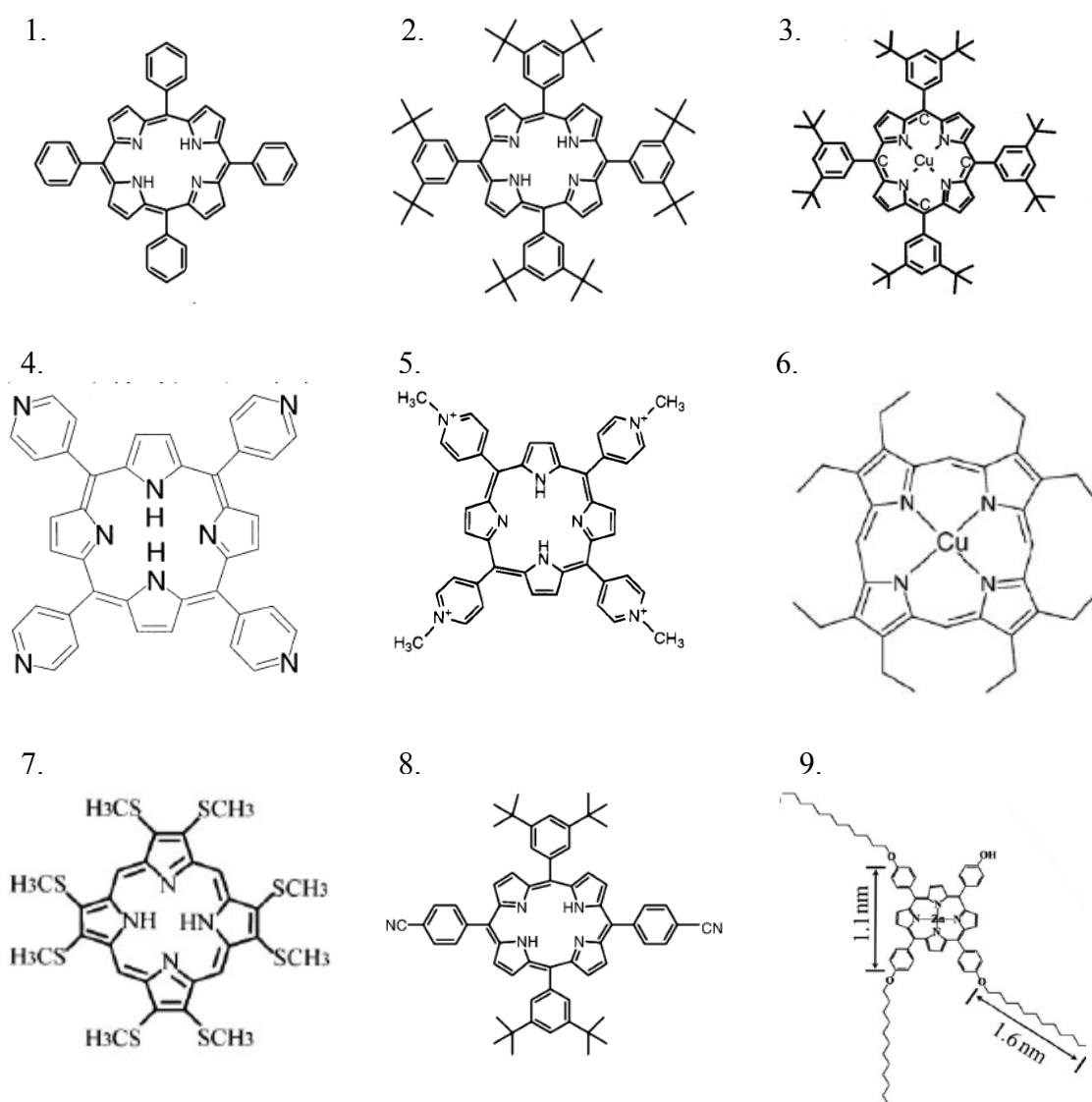
Las porfirinas juegan un papel clave en los procesos energéticos biológicos<sup>22, 29, 30</sup>. Algunas son capaces de coordinarse con hierro, dando lugar al grupo hemo, que forma parte de la hemoglobina (Figura 5.2), proteína encargada del transporte de oxígeno en el reino animal. Reducidas, forman la estructura en anillo (clorina) de la clorofila. Prosiguiendo en la reducción de sus enlaces, se obtiene la bacterioclorina, que se localiza en las bacterias fotosintéticas.



**Figura 5.2.** a) Estructura tridimensional en cuatro hebras de la molécula de hemoglobina, destacándose con flechas la presencia del grupo hemo. b) Estructura química del grupo hemo, donde los átomos de carbono se muestran blancos, los de oxígeno rojos, los de nitrógeno azules y el de hierro dorado.

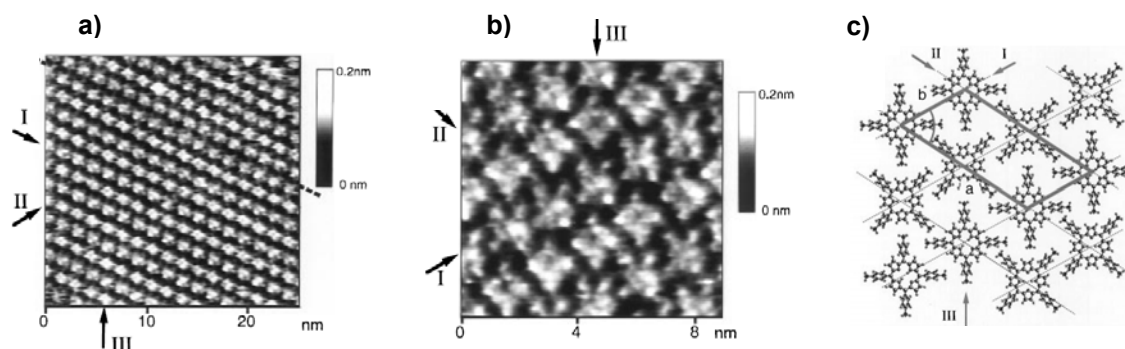
En la industria química se emplean habitualmente como catalizadores, Esta propiedad también la convierte en una molécula modelo para estudiar interacciones magnéticas, dado que si se carga con átomos de Fe o Co se pueden estudiar sistemas moleculares magnéticos donde los átomos ferromagnéticos están separados unos de otros en torno a  $10 \text{ \AA}$ <sup>219</sup>. Por otra parte, las porfirinas presentan actividad óptica en el espectro visible<sup>22</sup> y son electrónicamente donadoras<sup>23-25</sup>, por lo que se también se han propuesto como candidatas en dispositivos nanométricos optoelectrónicos (células solares orgánicas<sup>26, 27</sup>, diodos emisores de luz orgánicos<sup>28, ...</sup>).

Por todo ello, unido a su buen comportamiento en las medidas de microscopía túnel, numerosos laboratorios han centrado su interés en depositar derivados de porfirinas sobre distintas superficies inorgánicas (metales, aislantes, semiconductores) y orgánicas.



**Figura 5.3.** Representaciones gráficas de algunos derivados de las porfirinas: 1) TPP; 2) H<sub>2</sub>TBPP; 3) Cu-TBPP; 4) TPYP; 5) TMPyP; 6) Cu-Octaetil-P; 7) OMTP; 8) CN-TBPP; 9) ZnDPPOH.

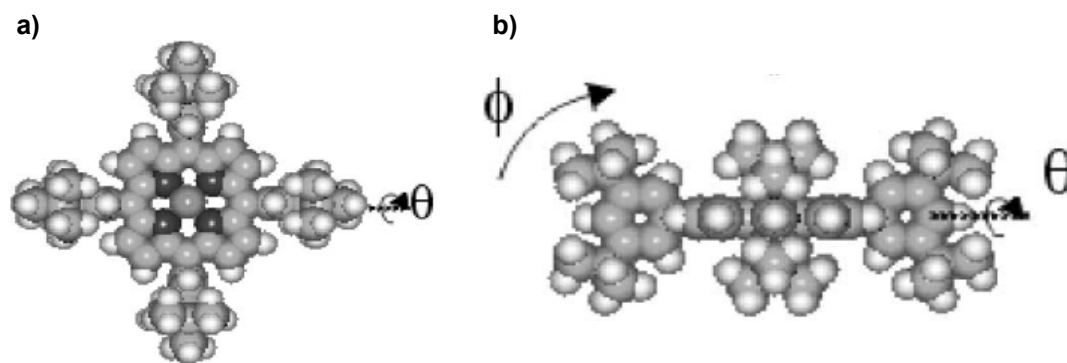
Los primeros trabajos relevantes se centraron en la deposición de TMPyP (Figura 5.3.5) en disolución en un electrodo de Au(111)-Iodinizado<sup>220</sup>, donde se observó que las moléculas formaban capas altamente ordenadas (Figura 5.4).



**Figura 5.4.** a) y b) Imágenes STM de capas de TMPyP sobre Au(111)-Iodizado. c) Modelo propuesto de distribución molecular en la monocapa<sup>220</sup>.

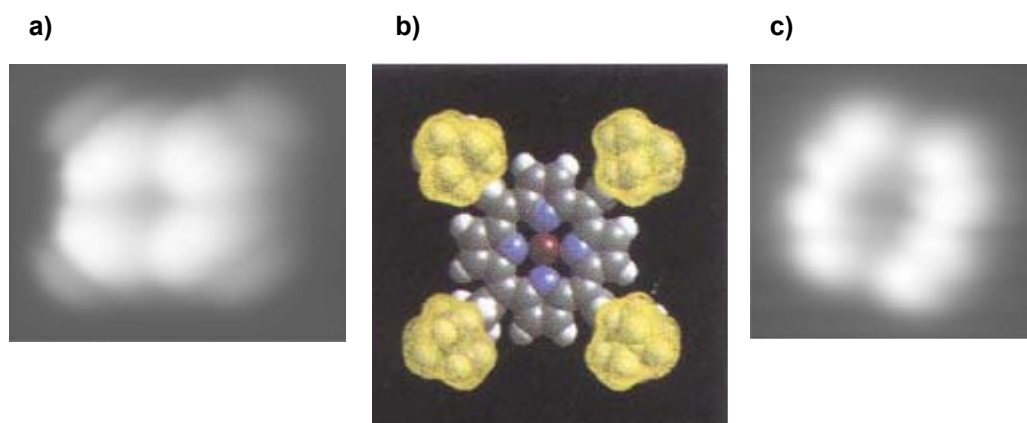
A partir de entonces se han publicado numerosos artículos sobre la adsorción y autoorganización de porfirinas en electrodos metálicos variando las condiciones electroquímicas, con el fin de modular la interacción entre el sustrato y el adsorbato, intentando favorecer la autoorganización. Hay que resaltar que existe un enorme interés por lograr crecer capas autoorganizadas de moléculas en un medio líquido, por su esperado impacto industrial en la química comercial. Sobresalen los trabajos de TMPyP sobre Ag(111)-Iodinizada<sup>221</sup>, TMPyP en S-Au(111)<sup>222</sup>, TPyP (Figura 5.3.4) en Au(111)<sup>137, 223</sup>, Cu-octaetil-P (Figura 5.3.6) en Au(111)<sup>38</sup>. También en condiciones ambientales se han logrado autoorganizar monocapas de porfirinas sobre HPOG<sup>224</sup>.

En condiciones de ultra-alto vacío se obtiene una mejor resolución en las imágenes túnel debido a la menor contaminación ambiental (frente al aire o la disolución), pudiéndose llegar a determinar la conformación de las moléculas sobre la superficie, vital a la hora de comprender los mecanismos que han dado lugar a la autoorganización. Los trabajos pioneros en este campo fueron realizados evaporando Cu-TBPP (Figura 5.3.3) sobre Cu(001), Cu(110), Ag(110) y Au(110)<sup>32, 37, 225</sup>. Esta porfirina adapta su conformación a la superficie rotando sus grupos fenilo (un ángulo  $\theta$ ) con respecto al plano del núcleo central de la porfirina, e incluso inclinando parte del enlace  $\sigma$  entre los fenilos y el núcleo central (un ángulo  $\phi$ ), tal y como se muestra en la Figura 5.5.



**Figura 5.5.** Adaptación conformacional de la molécula a la superficie mediante: a) la rotación de los fenilos un ángulo  $\theta$  alrededor del enlace  $\sigma$  entre el núcleo de la porfirina y los fenilos (vista superior); b) inclinación de los enlaces  $\sigma$  un ángulo  $\phi$  (vista lateral).

En particular, la Cu-TBPP se adapta a la superficie de Cu(001) rotando sus fenilos  $90^\circ$ , tal y como muestra la Figura 5.6.b. El núcleo de la porfirina queda entonces elevado sobre la superficie unos 7 Å, apoyado sobre cuatro grupos metilos. Ello produce una imagen túnel formada por cuatro lóbulos con una depresión central, correspondiente al átomo de cobre, que presenta sus orbitales d llenos y se muestra oscuro<sup>37</sup> (Figura 5.6.a). Sobre Cu(111), sin embargo, los fenilos se encuentran coplanares ( $\theta = 0$ ) con el núcleo, y la molécula presenta una estructura con ocho lóbulos (Figura 5.6.c)<sup>32</sup>.

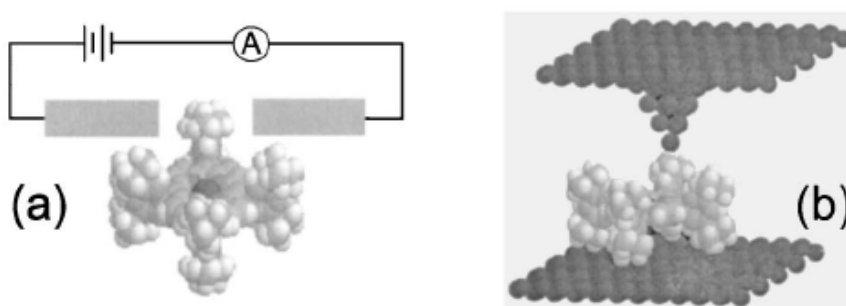


**Figura 5.6.** a) Imagen STM y b) conformación molecular propuesta de Cu-TBPP sobre Cu(001)<sup>37</sup>. c) Imagen STM de Cu-TBPP sobre Cu(111)<sup>32</sup>. En a) la molécula se visualiza como cuatro lóbulos (fenilos perpendiculares al núcleo), mientras que en c) como ocho lóbulos (fenilos coplanares al núcleo)

Conviene destacar que mientras que la molécula Cu-TBPP se muestra con simetría cuadrada sobre Cu(001), con el núcleo de la porfirina plano y coplanar con el sustrato, tanto sobre Cu(111) como sobre Au(111) dicha molécula se muestra

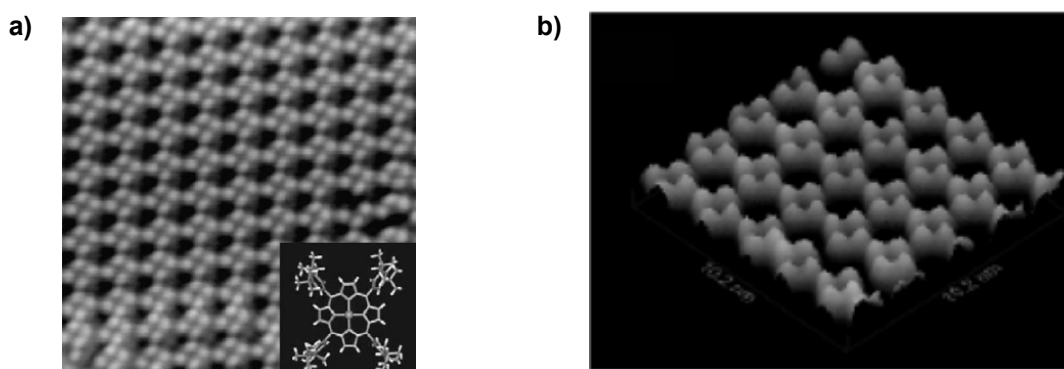
asimétrica<sup>32, 226</sup>. Esta pérdida de simetría se ha atribuido, en el caso del Cu(111) a la influencia del sustrato, mientras que en el Au(111) se justifica a partir de la minimización de la repulsión estérica del núcleo de la porfirina, tras la rotación de los grupos fenilo.

También se ha logrado manipular el movimiento de la molécula a voluntad, tanto desplazándola en su conjunto, como girando uno de sus fenilos, llegando a proponerse un mecanismo de interruptor molecular: el estado ON presentaría el fenilo perpendicular al plano de la porfirina y el estado OFF el fenilo paralelo al plano de la porfirina.(Figura 5.7)<sup>32, 225</sup>.



**Figura 5.7.** Propuesta de interruptor molecular basado en el giro de un fenilo alrededor de su enlace  $\sigma$  mediante un STM<sup>32, 225</sup>.

En cuanto al modelo de autoorganización seguido, tanto la H<sub>2</sub>TBPP (Figura 5.3.2) como la Cu-TBPP forman una red cuadrada sobre Cu(001), con una superestructura  $\sqrt{58} * \sqrt{58}$ <sup>37, 227, 228</sup>, donde las moléculas se disponen enfrentando sus grupos fenilo, según muestra la Figura 5.8. Hay que resaltar que el núcleo de ambas porfirinas se presenta idéntico a efectos de las medidas de STM.

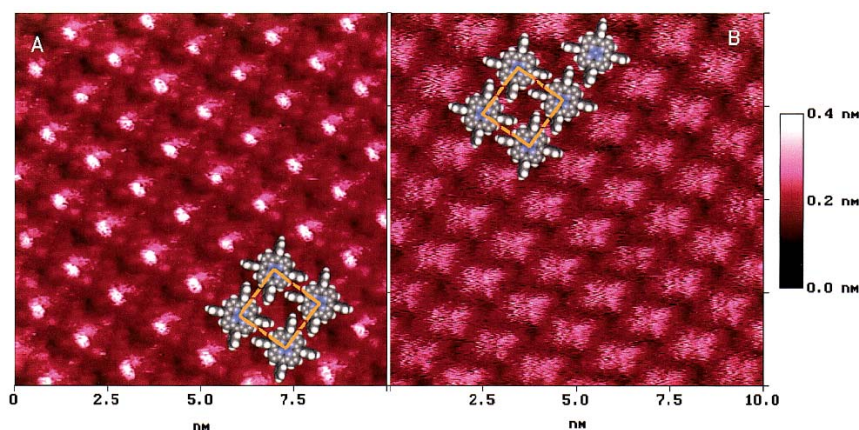


**Figura 5.8.** a) H<sub>2</sub>TBPP sobre Cu(001) (V = -2 V, I = 0,1 nA)<sup>228</sup>; b) Cu-TBPP sobre Cu(001) (V = -2 V, I = 0,1 nA)<sup>202</sup>.



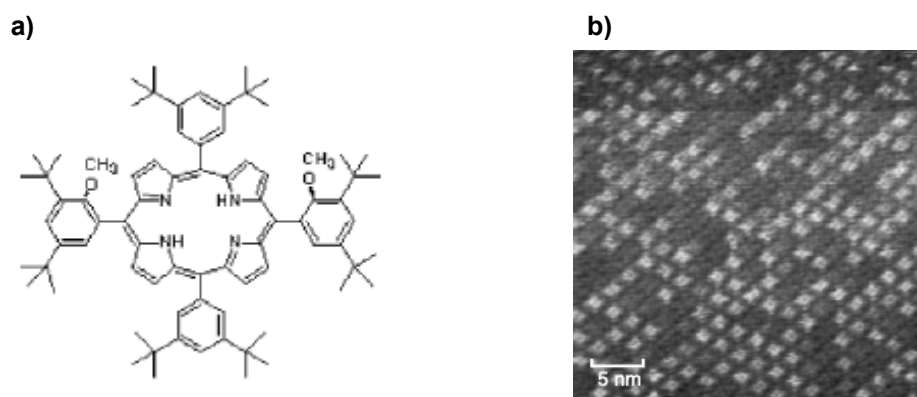
De nuevo, gracias a la capacidad de obtener derivados de las porfirinas, bien coordinándolas con diversos metales (Fe, Co, Ni, Cu), bien añadiéndole diversos grupos funcionales, el espectro de experimentos efectuados en UHV es amplio, variando la porfirina y el sustrato empleados<sup>28, 33, 36, 229-234</sup>. La mayoría de los artículos publicados describen autoorganización molecular, con una red que depende tanto del sustrato como de la porfirina específica, aunque en general suele tratarse de redes cuadradas u oblicuas. Resultan de especial interés, como comparativa para nuestra posterior investigación, los siguientes sistemas:

- La deposición de NiTPP y CoTPP (Figura 5.3.1 con Ni ó Co en la cavidad central, respectivamente) sobre Au(111) y su caracterización mediante espectroscopia de reflectancia y absorción de infrarrojos (RAIR), XPS y STM<sup>235, 236</sup>. Mediante STM se distingue claramente la molécula de CoTPP de la de NiTPP por la altura aparente del átomo metálico central: el átomo de Co se muestra más brillante (alto) (el orbital  $d_z^2$  se encuentra semilleno), que el átomo de Ni (que tiene su orbital  $d_z^2$  lleno) (Figura 5.9).



**Figura 5.9.** Imágenes STM de: a) CoTPP sobre Au(111) ( $V = 0,30$  V,  $I = 100$  pA); b) NiTPP sobre Au(111) ( $V = -1,50$  V,  $I = 100$  pA), mostrando la diferencia en la altura aparente del átomo metálico<sup>235</sup>.

- El estudio de isómeros de porfirina TBMPP (Figura 5.10.a) sobre Au(111) es aún más sorprendente mostrando la existencia de dos tipos de moléculas con distinta altura aparente (Figura 5.10.b)<sup>233</sup>.



**Figura 5.10.** a) Estructura química de TBMPP. b) Imagen STM de una superficie de Au(111) tras la deposición de 1 ML de TBMPP, mostrando dos tipos de moléculas diferentes<sup>233</sup>.

A los experimentos con técnicas de ultra-alto vacío ya comentados se suman, entre otros, los siguientes sistemas: Pt-TBPP/Cu(001)<sup>229</sup>, Zn-TBPP/Cu(001)<sup>28</sup>, trans-BETBPP/Au(111)<sup>230</sup>, H<sub>2</sub>TBPP/Cu(001)<sup>231</sup>, Cu-Octaetil-P/NaCl<sup>232</sup>, TPyP/Ag(111)<sup>36</sup>, TBPP-CN/Au(111)<sup>233</sup>, ZnDPPOH/HOPG<sup>234</sup> y Adenina entre OMTP/Cu(111)<sup>33</sup>.

Otra línea de investigación se centra en la obtención de fluorescencia molecular mediante STM. Hasta el momento se ha conseguido registrar tal efecto, en condiciones ambientales, en películas de 10 nm de H<sub>2</sub>TBP/Ag(111)<sup>237</sup>; y en condiciones de UHV en películas delgadas de H<sub>2</sub>TBPP/Au(001)<sup>28</sup>, de Zn-TBPP/Cu(001)<sup>28</sup>, en monocapas de H<sub>2</sub>TBPP sobre PFP/Cu(001)<sup>238</sup>, sobre Pt-TBPP/Cu(001)<sup>229</sup>, y sobre PD/Cu(001)<sup>239</sup>.

En resumen, existe una amplia bibliografía y un gran interés tanto científico como tecnológico por estudiar la autoorganización de un sistema de porfirinas sobre distintas superficies y en diferentes condiciones ambientales.

En el desarrollo de la tesis, hemos tomado como punto de partida la *meso*-tetrakis(2,4,6-trimetil)fenil porfirina (también llamada *meso*-tetramesitylporphyrin, en adelante TMP) (Figura 5.11.2). Dentro del proyecto multidisciplinar mencionado en la introducción sobre el estudio de sistemas modelo biomiméticos que pretende estudiar la adsorción de oxígeno en derivados porfínicos, nos interesa observar cómo se organiza la molécula cuando se deposita sobre Cu(001) en UHV. Veremos, para unas condiciones de crecimiento determinados (recubrimiento, temperatura de deposición, estructura y temperatura del sustrato, presión residual, ...), cómo el balance entre las interacciones

intermoleculares no covalentes y la interacción molécula-sustrato configuran un patrón ordenado de moléculas.

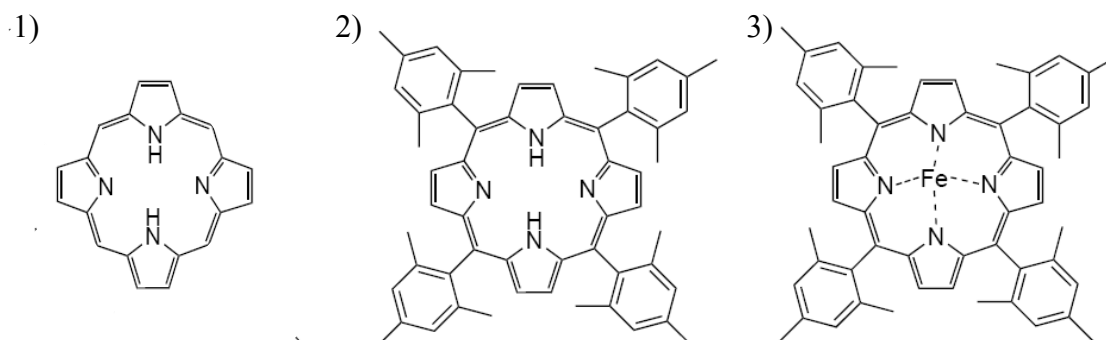
A continuación, aprovechando la gran afinidad de las porfirinas vacías por los metales, se ha depositado Fe, intentado visualizar su incorporación a la porfirina, así como percibir algún cambio en la autoorganización del sistema. Y de hecho, al evaporar hierro sobre una monocapa de porfirinas a temperatura ambiente, se aprecia la aparición de una nueva conformación molecular, que creemos responde a la síntesis de la Fe-TMP.

Por otra parte, una vez caracterizado el sistema TMP/Cu(001) hemos explorado el diseño artificial de nanoestructuras moleculares. Hasta la fecha, los avances más espectaculares en el diseño de estructuras nanométricas de moléculas sobre superficies, en especial en el campo de las porfirinas, se han centrado bien en aprovechar superficies vecinales<sup>231</sup>, o bien en sintetizar derivados porfirínicos con grupos funcionales específicos que dieran lugar a patrones de autoorganización particularmente interesantes<sup>156</sup>. Durante este trabajo hemos avanzado un paso más, siendo capaces de crear una malla de hilos moleculares de porfirinas. Con tal fin, hemos nanoestructurado una superficie de Cu(001) con islas de nitrógeno, aprovechando la gran experiencia que habíamos acumulado en el sistema Cu-N (capítulo IV). A continuación hemos evaporado las porfirinas sobre esta superficie, observando que inicialmente se adsorben de forma casi exclusiva sobre las líneas de Cu, dejando libre las islas de nitrógeno. Para un recubrimiento de 0,6 ML, se obtiene una red de hilos moleculares de 15-20 Å de ancho, que se cruzan formando una malla con celdas de 50 Å x 50 Å de lado. Debido a las excepcionales propiedades electrónicas y cromáticas de la porfirina, una red de hilos moleculares nanométricos de este material podría abrir nuevas perspectivas en el campo de la optoelectrónica.

## **5.2 Meso-tetrakis(2,4,6-trimetil)fenil porfirina: TMP.**

La porfirina objeto de nuestro estudio (Figura 5.11.2) presenta cuatro grupos fenilo unidos por un enlace  $\sigma$  a las posiciones meso del anillo central de la porfirina. A su vez, cada grupo fenilo se encuentra enlazado a tres grupos metilo en sus posiciones 2, 4 y 6. En la Figura 5.11 se muestra la porfirina de partida (Figura 5.11.1), el derivado

porfirínico objeto de nuestro estudio *meso*-tetrakis(2,4,6-trimetil)fenil porfirina: con el núcleo vacío (Figura 5.11.2), y con el núcleo ocupado por Fe (Figura 5.11.3).

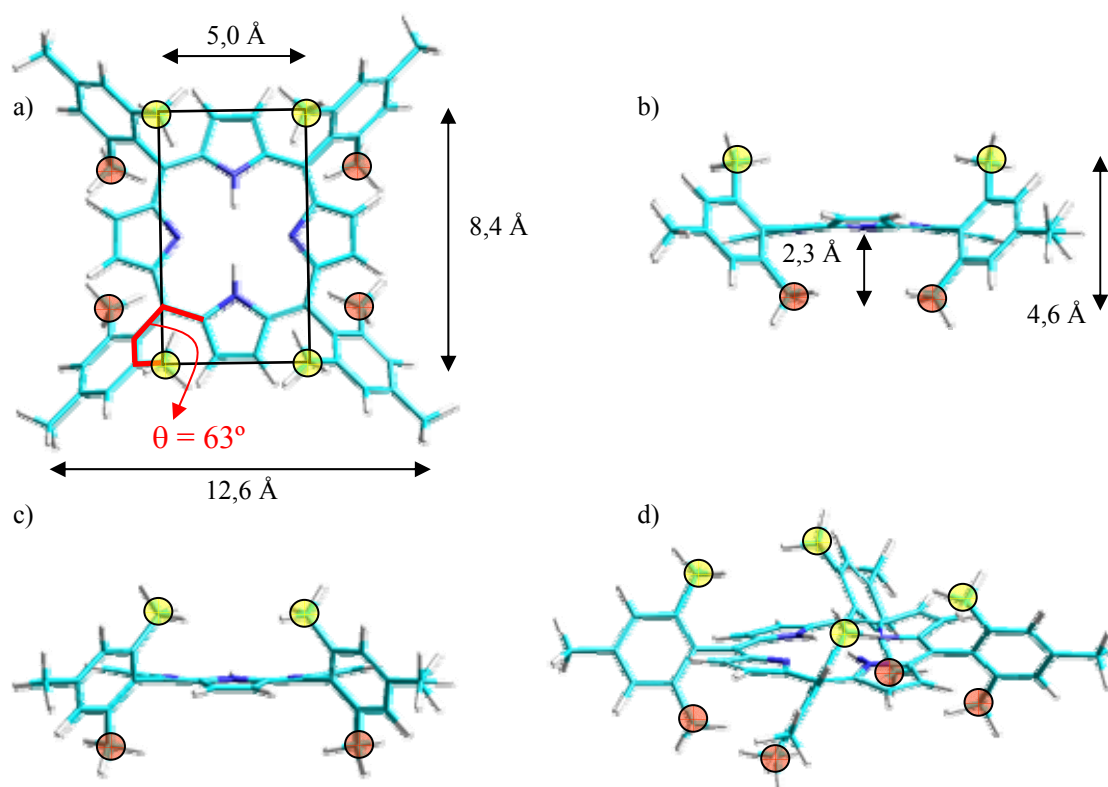


**Figura 5.11.** 1) Porfirina; 2) Meso-tetrakis(2,4,6-trimetil)fenil porfirina; 3). Meso-tetrakis(2,4,6-trimetil)fenil porfirina de Fe. (No se muestran los átomos de H) (Moléculas sintetizadas por Paula de Mendoza y Antonio Echavarren.)

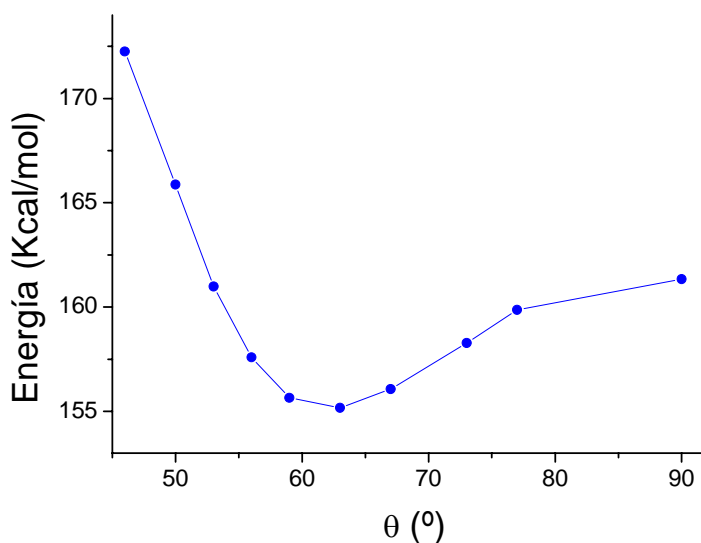
Nuestra molécula es muy parecida a la TBPP (Figura 5.3.2), pero presenta tres metilos enlazados con los fenilos (en vez de dos terbutilos) y en diferentes posiciones de enlace. Como vimos en la introducción, la conformación de este tipo de molécula está determinada principalmente por la rotación de los grupos fenilos en torno a los enlaces  $\sigma$  con el núcleo, pero también por la posible inclinación del enlace  $\sigma$  con respecto al plano del núcleo y por el plegamiento del propio núcleo<sup>226</sup>. Sin embargo, y a diferencia de la TBPP, nuestra molécula no puede adoptar una configuración plana, debido a la repulsión estérica entre los grupos metilos de las posiciones 2 y 6 y los pirroles.

Mediante el software químico HyperChem hemos calculado la configuración de equilibrio (Figura 5.12) de una porfirina aislada en fase gas, mediante mecánica molecular con un campo de fuerza MM+. En la Figura 5.13 se muestra la variación de la energía de la molécula para distintos valores del ángulo de rotación de los grupos fenilos alrededor del enlace  $\sigma$ , mostrando un mínimo para un ángulo  $\theta$  de  $63^\circ$ . De este modo, como muestra la Figura 5.12, uno de los grupos metilo de cada fenilo queda por encima del anillo central de la porfirina unos  $2,3 \text{ \AA}$ , mientras que el otro grupo metilo queda  $2,3 \text{ \AA}$  por debajo. Los átomos de C de los cuatro metilos más elevados configuran un rectángulo de  $5,0 \text{ \AA} \times 8,4 \text{ \AA}$  de lado. Asimismo, el núcleo central toma una forma de silla de montar, donde los pares de átomos de C que forman los bordes exteriores de los anillos pirroles se encuentran desplazados  $\sim 0,32 \text{ \AA}$ , de forma alternada por encima y por debajo del plano medio de la porfirina. Presumiblemente, esta geometría minimiza la interacción repulsiva entre los grupos fenilos y los grupos CH exteriores de los anillos

pirrólicos. La conformación final de la porfirina es aproximadamente cuadrada, con una distancia entre los grupos metilo exteriores de 12,6 Å. Si al evaporar la molécula sobre el sustrato ésta conservara su conformación de la fase gas, el núcleo de la porfirina quedaría situado a una altura de unos 2,3 Å sobre la superficie, debido a la presencia en la parte inferior de los cuatro grupos metilos, lo que reduciría la interacción entre los electrones  $\pi$  del núcleo la porfirina y los electrones del cobre, debilitando así la interacción molécula-sustrato.



**Figura 5.12.** Estructura, obtenida mediante HyperChem, de la conformación de equilibrio de la porfirina TMP aislada en fase gas: a) planta; b) alzado; c) perfil; d) imagen tridimensional. En amarillo se resaltan los grupos metilos superiores y en rojo los grupos metilos inferiores de la molécula. En negro se representa el rectángulo virtual de dimensiones 8,4 Å x 5,0 Å que configuran los átomos de carbono de los grupos metilos superiores.



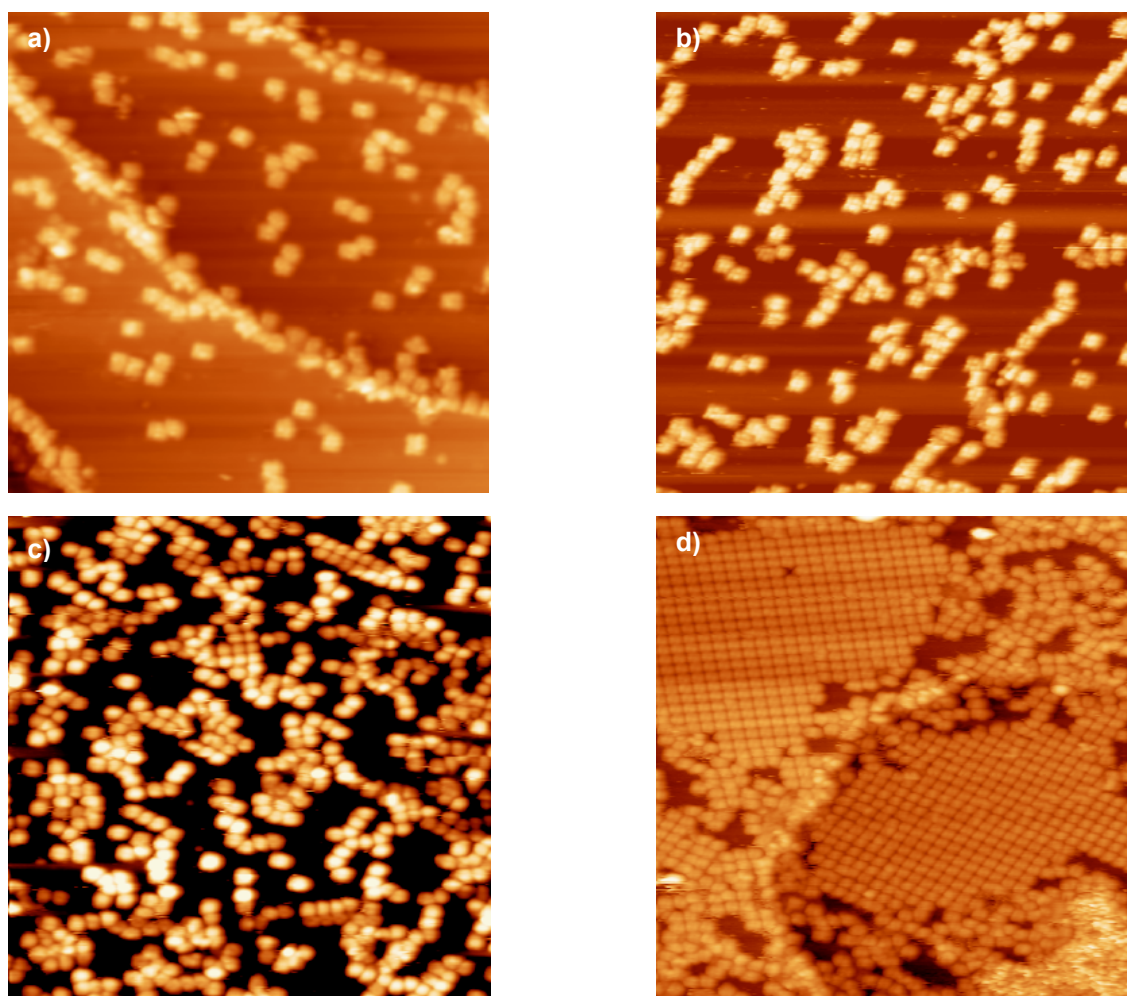
**Figura 5.13.** Energía de la TMP en función del ángulo de rotación  $\theta$  de los grupos fenilos con respecto al plano medio de la porfirina. Se toma  $\theta = 0^\circ$  como la configuración donde el grupo fenilo es paralelo al plano.

### 5.3 Crecimiento y autoorganización de porfirinas en Cu (001).

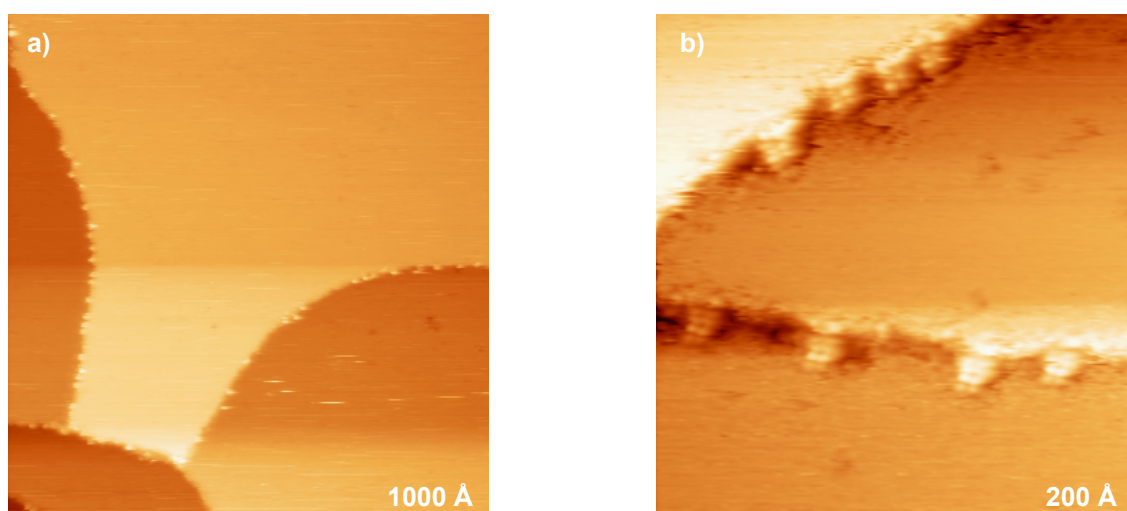
#### 5.3.1 Las etapas iniciales.

Las porfirinas mencionadas se han depositado sobre una superficie de cobre (001) a temperatura ambiente, variando el recubrimiento desde décimas de monocapa hasta varias monocapas (Figura 5.14). La temperatura de la superficie durante las medidas mediante STM ha sido, aproximadamente, de  $-120^\circ\text{C}$  (salvo algunos experimentos puntuales), dado que a temperatura ambiente (RT) no se conseguía medir con claridad, probablemente debido al elevado coeficiente de difusión de las moléculas sobre la superficie, fruto de un débil enlace con el sustrato.

Para bajos recubrimientos (Figura 5.15) aparecen ciertas estructuras con seis lóbulos, pegadas a los escalones de la superficie, y que corresponden a moléculas que han difundido desde las terrazas hasta los escalones, donde se han fijado. Las moléculas se presentan siempre como monómeros, manifestando así su débil tendencia al enlace entre ellas.



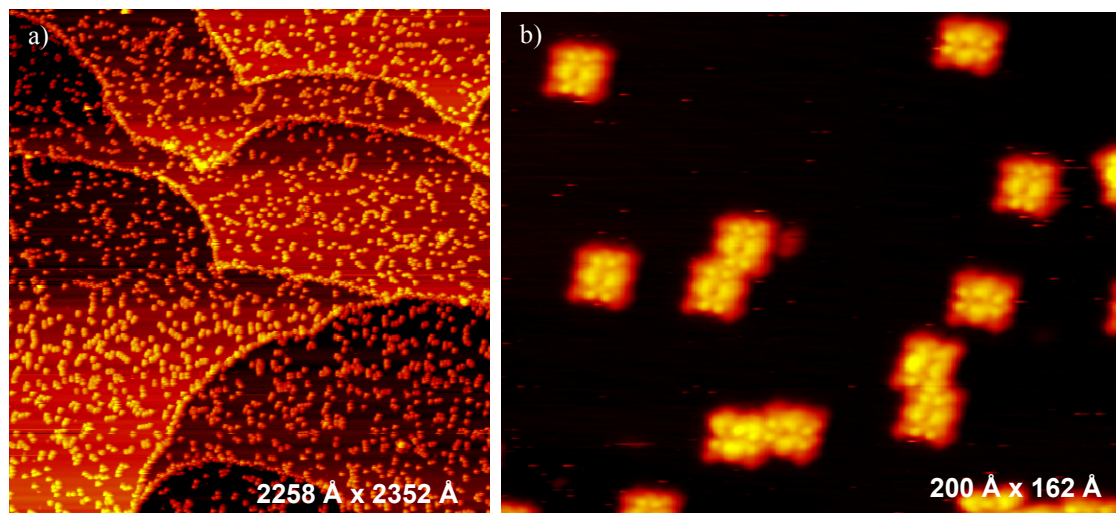
**Figura 5.14.** Imágenes STM ( $500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$ ) de la superficie de Cu(001) tras la evaporación sucesiva de porfirinas: a) 0,2 ML; b) 0,4 ML; c) 0,7 ML; d) 0,9 ML. Parámetros STM: a)  $I = -0,20 \text{ nA}$ ;  $V = -0,35 \text{ V}$ ; b)  $I = -0,27 \text{ nA}$ ;  $V = -0,42 \text{ V}$ ; c)  $I = -0,30 \text{ nA}$ ;  $V = -0,35 \text{ V}$ ; d)  $I = -0,28 \text{ nA}$ ;  $V = -0,25 \text{ V}$ .



**Figura 5.15.** Imágenes STM de la superficie de Cu(001) tras la evaporación de 0,07 ML de porfirinas. Parámetros STM: a)  $I = 0,32 \text{ nA}$ ;  $V = 0,54 \text{ V}$ ; b)  $I = 0,35 \text{ nA}$ ,  $V = 0,32 \text{ V}$ .



Tras depositar 0,3 ML de moléculas (Figura 5.16), la superficie presenta los escalones cubiertos por moléculas, tanto en la parte superior como en la inferior de las terrazas. Asimismo se observan monómeros, dímeros y trímeros en las terrazas, aunque sin llegar a formar ninguna estructura ordenada.



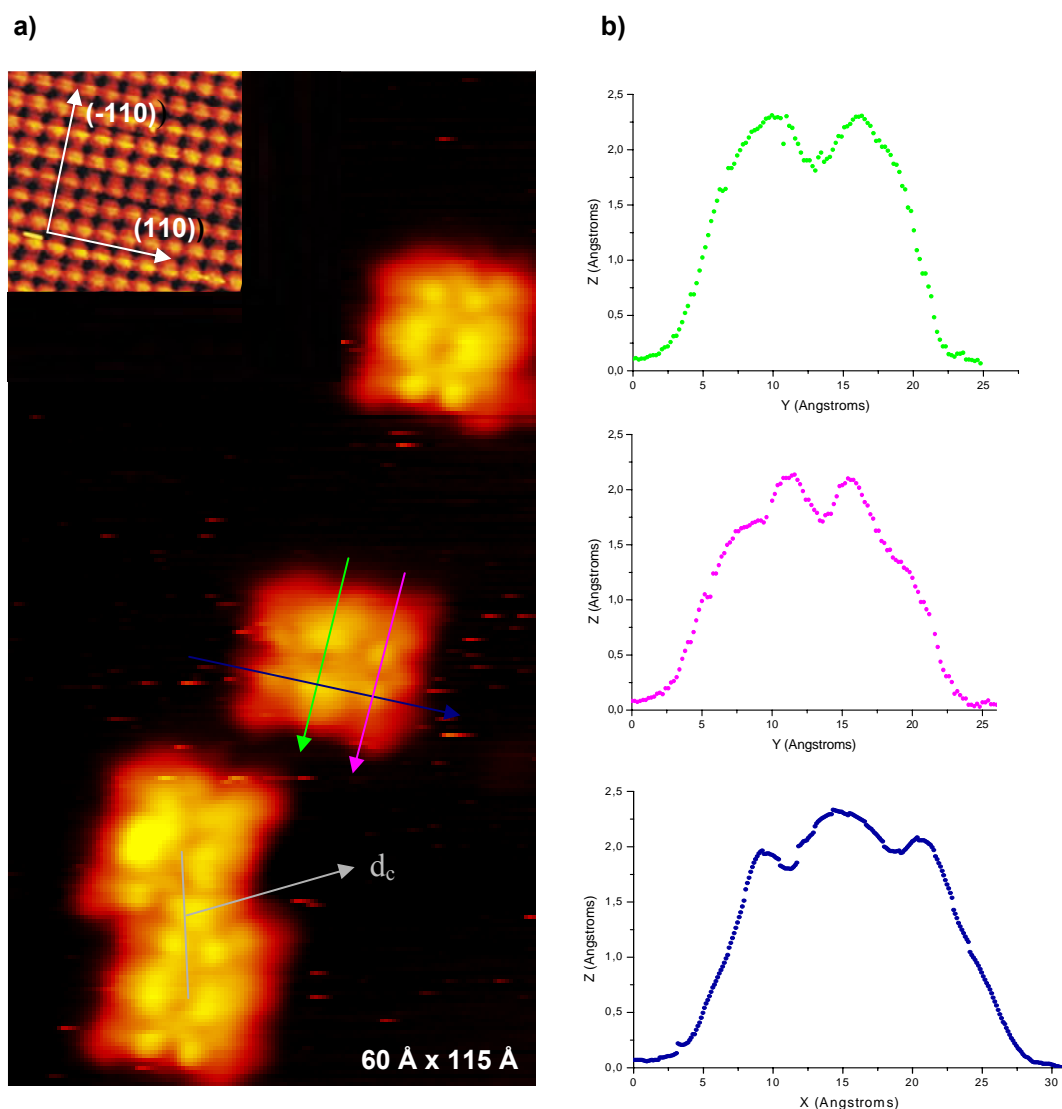
**Figura 5.16.** Imágenes STM de la superficie de Cu(001) tras la evaporación de 0,3 ML de porfirinas. Parámetros túnel: a)  $I = -0,20$  nA;  $V = -3,5$  V; b)  $I = -0,25$  nA;  $V = -2,1$  V.

#### 5.3.1.1 Conformación molecular.

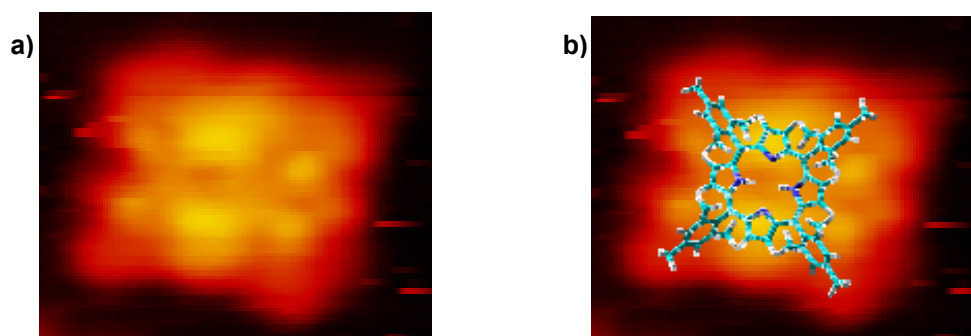
Un aumento en la resolución de la imagen nos permite distinguir detalles intramoleculares (Figura 5.16.b y Figura 5.17). Las moléculas se observan como estructuras con simetría rectangular (con dos ejes de simetría mutuamente perpendiculares), formadas por seis lóbulos distribuidos en dos líneas paralelas de tres lóbulos separadas por una depresión central. Los lóbulos periféricos presentan una altura aparente de  $2,1 \text{ \AA}$  con respecto al sustrato, los lóbulos centrales una altura de  $2,3 \text{ \AA}$  y la depresión central una altura de  $1,8 \text{ \AA}$ . Comparando con imágenes con resolución atómica del sustrato, puede comprobarse que el eje de simetría largo es paralelo bien a la dirección  $[110]$ , bien a la dirección  $[\bar{1}10]$  del Cu(001), dando lugar a dos posibles orientaciones de la molécula con respecto al sustrato. Esto implica que debe existir alguna interacción entre el sustrato y la molécula que determine la orientación del eje molecular según una de las direcciones de alta simetría de la superficie. Comparando las imágenes con la configuración de la molécula en la fase gas (Figura 5.18), podemos concluir que la molécula se deposita plana sobre la superficie, donde los lóbulos



exteriores corresponden a los grupos metilos situados por encima del plano de la molécula, y los lóbulos centrales a dos de los pirroles del núcleo de la porfirina.

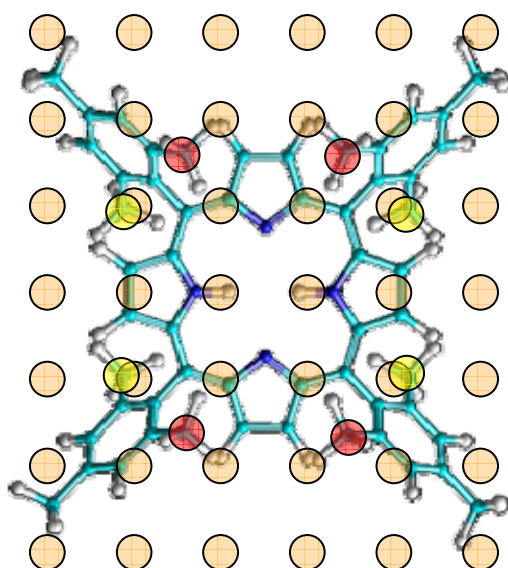


**Figura 5.17.** a) Imagen STM mostrando porfirinas aisladas y dímeros sobre Cu(001) ( $I = -0,21 \text{ nA}$ ,  $V = -2,1 \text{ V}$ ). El recuadro superior izquierdo muestra resolución atómica en Cu(001) que no es visible en el resto de la imagen por la escala de colores elegida; b) diferentes perfiles de una molécula orientada según la dirección  $[110]$  del sustrato de Cu(001).



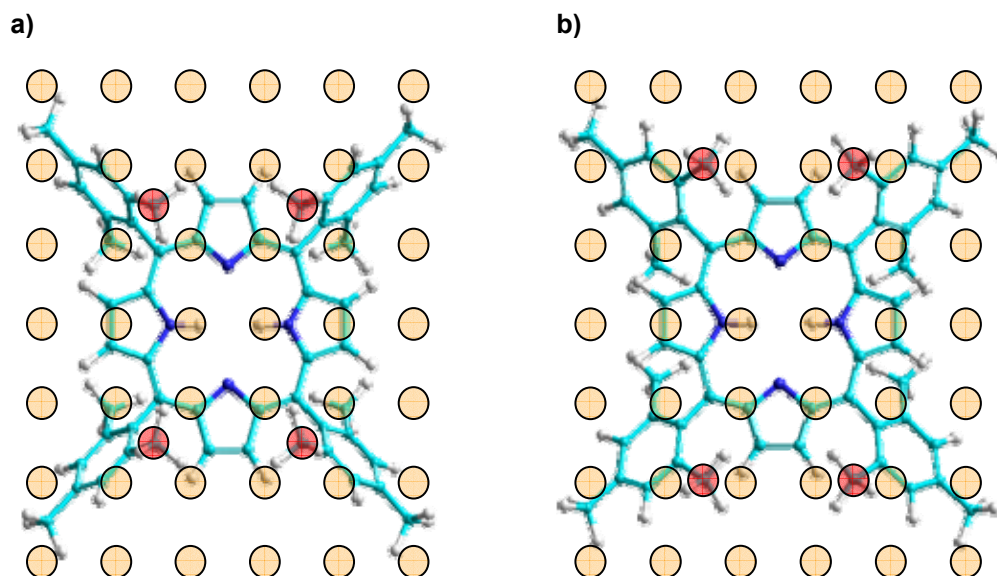
**Figura 5.18.** (a) Imagen STM de una porfirina aislada sobre Cu(001) ( $I = -0,21$  nA,  $V = -2,1$  V), sobre la que en (b) se superpone el modelo teórico de equilibrio en fase.

Comparando la configuración calculada para la fase gas con un modelo de la superficie del cobre (Figura 5.19), puede comprobarse que el tamaño del rectángulo que forman los metilos inferiores (círculos rojos) es muy cercano al de una celda de tamaño  $2d \times 3d$ , donde  $d = 2,56$  Å es la distancia entre los átomos de Cu. Suponiendo que la capacidad del sustrato de determinar la orientación molecular se debe a que todos los grupos metilo en contacto con la superficie prefieren ocupar en posiciones equivalentes, hemos realizado nuevas simulaciones mediante el método MM+, forzando ahora a que las distancias entre las “patas” de la molécula (los metilos inferiores) se ajusten exactamente a un número entero de distancias interatómicas ( $d = 2.56$  Å).



**Figura 5.19.** Esquema de la estructura de una porfirina con la conformación de la fase gas sobre una superficie de Cu(001). La vista se toma desde la superficie de cobre, mostrando, en orden de profundidad, los átomos de cobre (círculos crema), los grupos metilos inferiores de la molécula (círculos rojos) y los grupos metilos superiores (círculos amarillos).

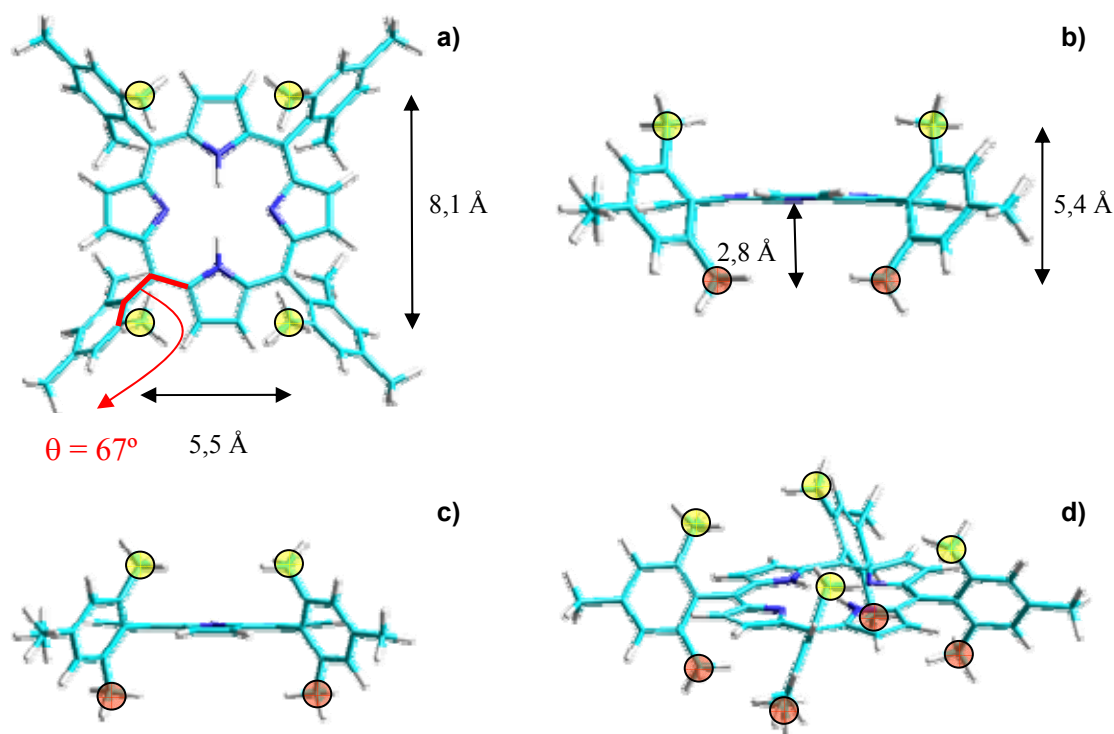
Debido al tamaño de la molécula y la capacidad de giro de los fenilos, las dimensiones de los dos posibles rectángulos que pueden formar estas patas con respecto al sustrato son de  $2d \times 3d$  y de  $2d \times 4d$  (Figura 5.20). La configuración molecular  $2d \times 3d$  resulta energéticamente muy parecida a la conformación de la fase gas (tan sólo 1,11 Kcal/mol superior (= 0,048 eV)) y mucho más estable que la conformación molecular  $2d \times 4d$  (con una diferencia en energía aproximada de 15,85 Kcal/mol (0,687 eV)).



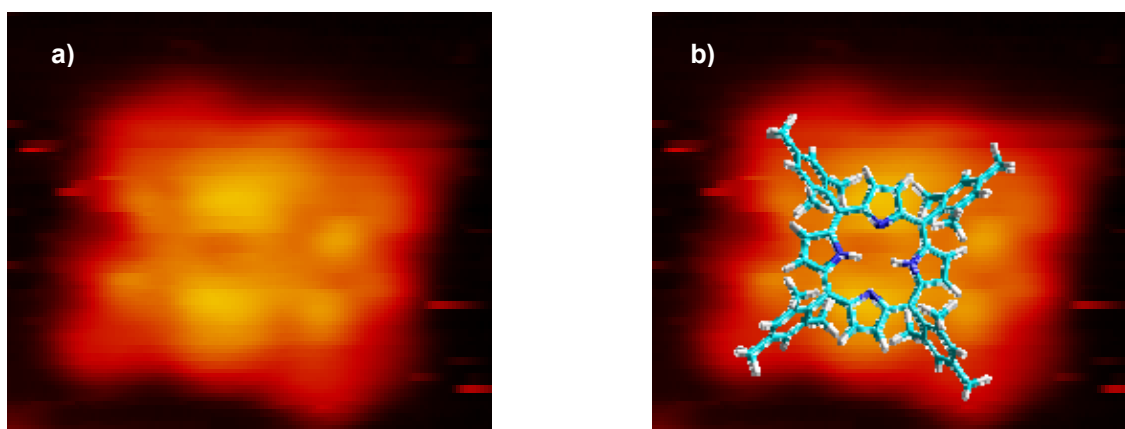
**Figura 5.20.** Esquema de la estructura de una porfirina con la conformación (a)  $2d \times 3d$ , y (b)  $2d \times 4d$ , sobre una superficie de Cu(001). La vista se toma desde la superficie de cobre mostrando, en orden de profundidad, en primer lugar los átomos de cobre (círculos crema) y, a continuación, los grupos metilos inferiores de la molécula (círculos rojos) que a modo de patas se fijan en posiciones equivalentes de la superficie.

La Figura 5.21 muestra la imagen de la porfirina en la conformación molecular  $2d \times 3d$ , muy similar a la fase gas, pero donde ahora la distancia entre los metilos inferiores es  $2d$  (= 5,1 Å) y  $3d$  (= 7,7 Å) respectivamente (Figura 5.21) y los metilos superiores forman un rectángulo ligeramente diferente (5,5 Å x 8,1 Å). Asimismo el ángulo de rotación de los fenilos es mayor, alcanzando los  $67^\circ$  ( $6^\circ$  más que en la fase gas). Puesto que estos cambios de conformación son relativamente menores, al superponer la estructura  $2d \times 3d$  calculada sobre la imagen túnel de una molécula aislada (Figura 5.22), se obtiene un acuerdo similar al de la configuración en la fase gas. En lo que sigue supondremos que la molécula en la superficie toma la configuración  $2d \times 3d$  calculada, aunque los resultados serían muy similares si usáramos la conformación de la fase gas (tanto la estructura geométrica como la estructura electrónica son muy parecidas). En cualquier caso es muy probable que la presencia de la superficie

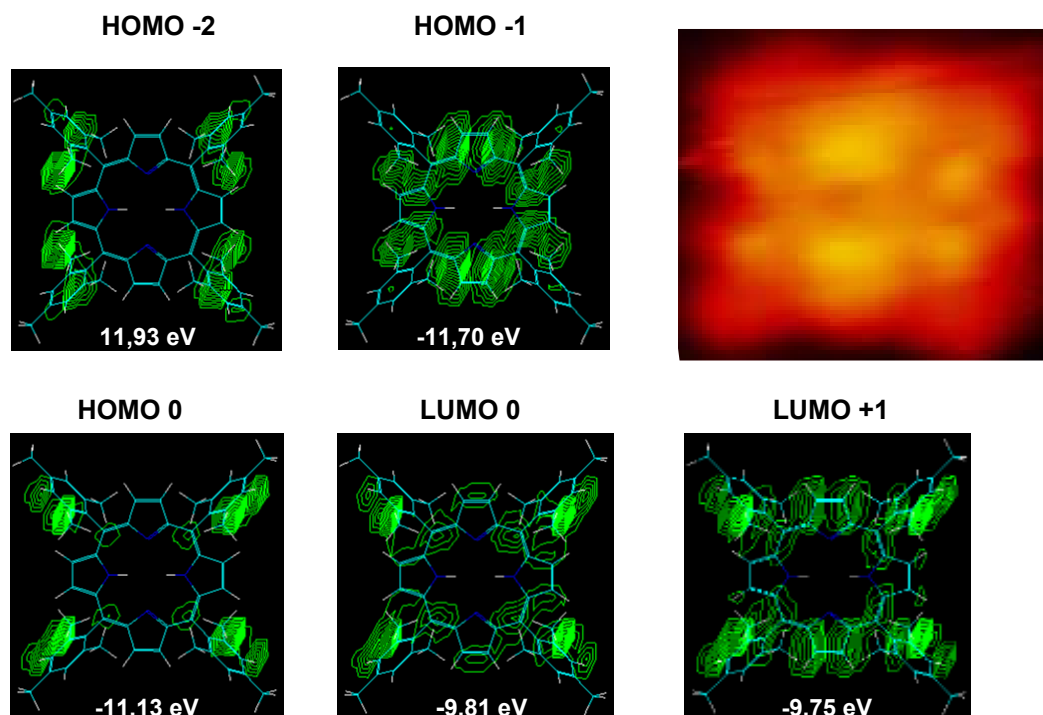
provoque otros cambios en la conformación molecular, pero actualmente parece técnicamente imposible (o casi) realizar cálculos teóricos *ab-initio* en sistemas de moléculas grandes incluyendo la superficie.



**Figura 5.21.** Esquema tridimensional de la molécula de porfirina según la conformación 2d x 3d: a) planta; b) alzado; c) perfil; d) imagen tridimensional. En amarillo se resaltan los grupos metilos superiores. En rojo se marcan los grupos metilos inferiores de la molécula.



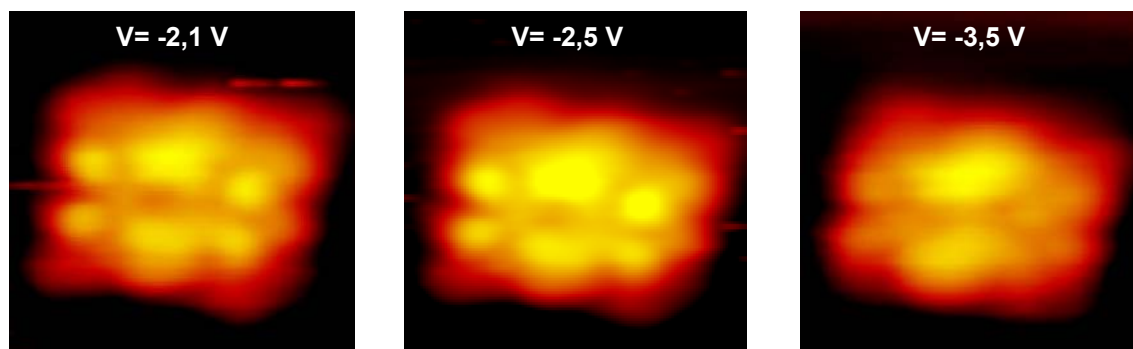
**Figura 5.22.** a) Imagen STM de una porfirina aislada sobre Cu(001), sobre la que en b) se superpone el modelo teórico en la conformación 2d x 3d ( $I = -0,21$  nA;  $V = -2,1$  V).



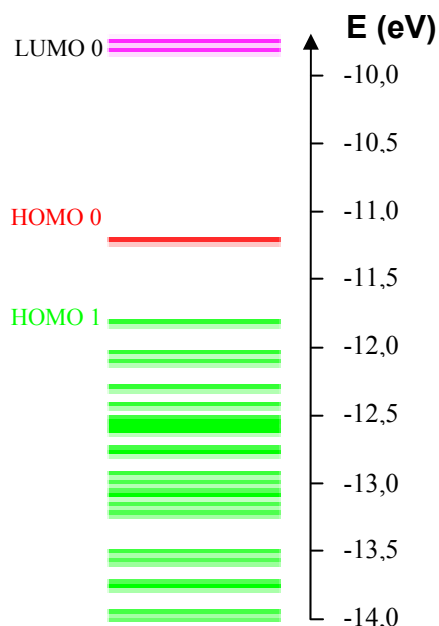
**Figura 5.23.** Imagen STM de una porfirina aislada con conformación 2d x 3d, y cortes, a 2 Å de altura del centro de masas de la molécula, de la densidad de carga debida a algunos orbitales moleculares. Se observa el buen acuerdo del orbital HOMO -1 con la imagen túnel.

Empleando el método cuántico de cálculo Hückel-Extended del programa HyperChem<sup>88</sup>, hemos calculado la densidad de carga y los orbitales moleculares de la molécula (aislada) con conformación 2d x 3d. La Figura 5.23 muestra el dibujo de una porfirina aislada junto con cortes de la densidad de carga de los diferentes orbitales atómicos tomada a una altura de 2 Å del centro de masas de la molécula. Dado que la imagen de la figura fue tomada con voltaje negativo (-0,21 V), corresponde a los estados ocupados de la molécula (por supuesto con cierta influencia de la superficie). Al compararla con los orbitales moleculares calculados, se observa un buen acuerdo con el orbital HOMO -1. Hay que tener en cuenta que los cálculos de la estructura electrónica de la porfirina (Figura 5.25) dan una diferencia de energía de 0,6 eV entre el orbital HOMO y el orbital HOMO -1, seguida por una banda cuasi-continua de estados energéticos. Debido a esta estructura electrónica tan particular, parece posible resolver individualmente con el STM el orbital HOMO -1. Una cierta dependencia del contraste túnel con el voltaje ha sido notificada anteriormente en la literatura<sup>60</sup>. En nuestro caso, sin embargo, imágenes similares se han obtenido para diferentes voltajes (Figura 5.24),

por lo que aún no está claro cuál es el mecanismo por el que (parece) el orbital HOMO-1 es el principal involucrado en la corriente túnel.



**Figura 5.24.** Imágenes túnel de una porfirina TMP sobre Cu(001) tomada a diferentes voltajes y una intensidad túnel de -0,20 nA, mostrando una mínima variación entre ellas y un gran parecido con el aspecto del orbital HOMO -1.

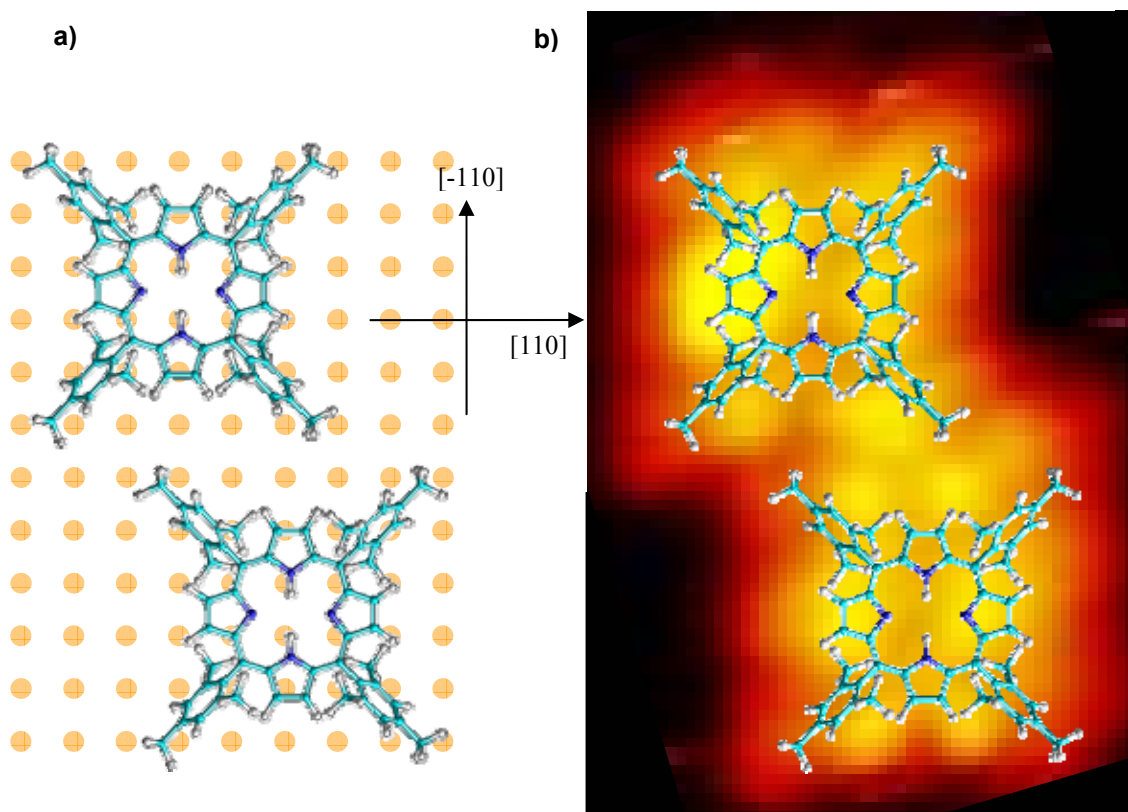


**Figura 5.25.** Densidad de estados de una porfirina aislada con la conformación 2d x 3d. Se observa que la diferencia en energía entre los orbitales HOMO 0 y HOMO 1 es grande, de 0,06 eV, lo que permite resolver individualmente con el STM el orbital HOMO 1.

### 5.3.1.2 Interacciones intermoleculares.

La presencia de dímeros (siempre con similar conformación), trímeros y otras estructuras ordenadas en las Figura 5.14 y Figura 5.16 es consecuencia directa de las existencia de interacciones intermoleculares. La distancia promedio entre los centros de las dos moléculas de un dímero ( $d_c$ ) es de unos 16,0 Å ( $\pm 1$  Å). Tomando como ejes de referencia las direcciones de alta simetría de la superficie, observamos que los centros distan entre sí  $\Delta X = 5,4$  Å en la dirección [110] y  $\Delta Y = 15,1$  Å en la dirección  $[\bar{1}10]$ . Debido al error en la medida de las distancias en las imágenes STM ( $\pm 5\%$ ), es

imposible cuantificar el efecto de la superficie en el ordenamiento molecular para afirmar si estas distancias son conmensuradas con la distancia entre primeros vecinos de los átomos de la superficie. Sin embargo, siendo consecuentes con nuestra suposición anterior, si suponemos que las patas de la molécula (los metilos inferiores) deben ocupar posiciones equivalentes sobre la superficie de cobre, estas distancias deberían ser igual a un número entero de la distancia  $d$  entre átomos de Cu. La Figura 5.26.a muestra el esquema de un dímero formado por dos moléculas con la conformación  $2d \times 3d$  y cuyos metilos inferiores están situados en posiciones equivalentes de la superficie de Cu(001), de tal forma que la posición relativa entre las moléculas sea similar a la posición experimental. Bajo estas restricciones, los centros de las moléculas distan entre sí  $d_c = 16,2 \text{ \AA}$  ( $\Delta X = 2d = 5,1 \text{ \AA}$ ,  $\Delta Y = 6d = 15,4 \text{ \AA}$ ), valores muy parecidos a los resultados experimentales. En la Figura 5.26.b se superpone este dímero teórico sobre la imagen túnel, observándose un buen acuerdo.

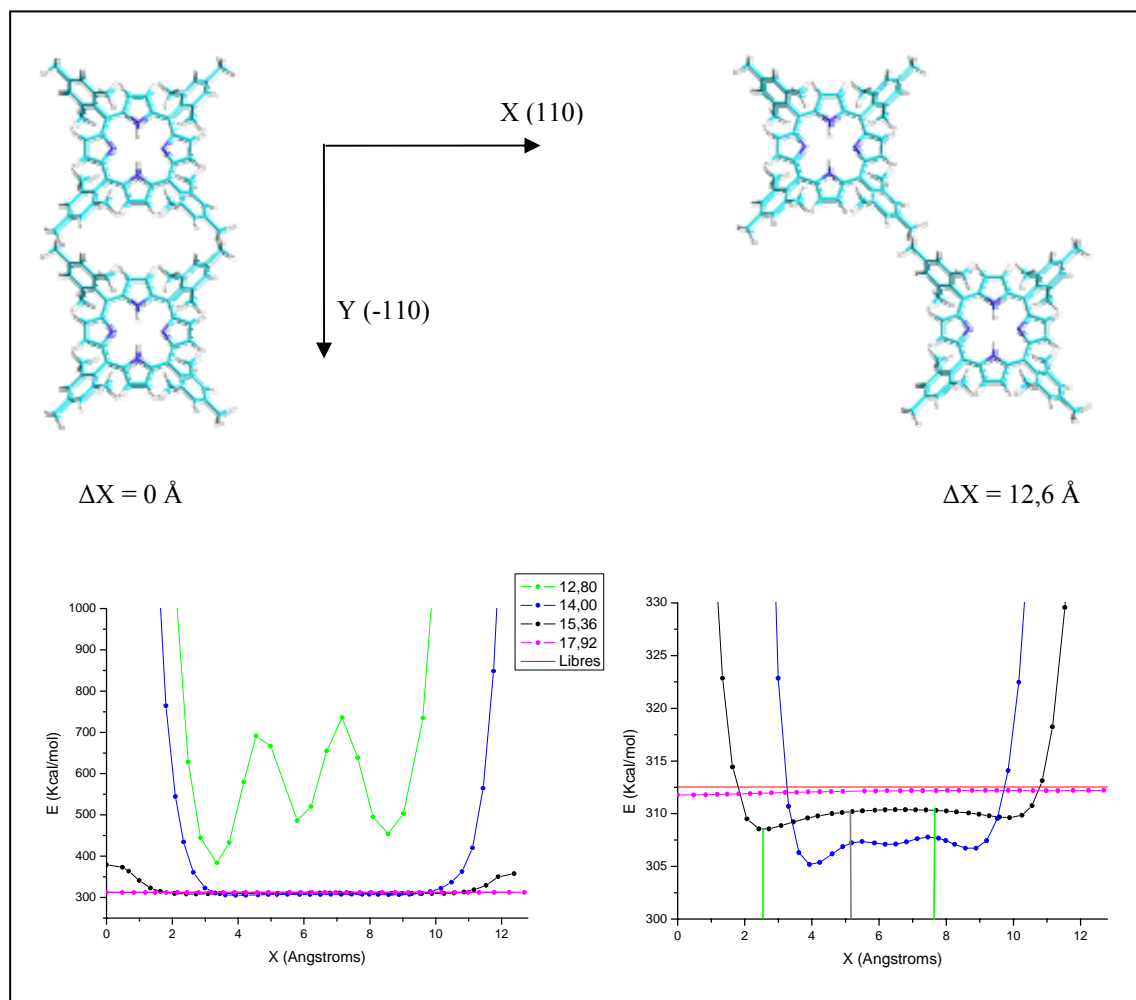


**Figura 5.26.** a) Dibujo esquemático de un dímero de porfirinas en la conformación  $2d \times 3d$ , orientadas según la dirección  $[-110]$  y forzadas a que sus patas (metilos inferiores) ocupen posiciones equivalentes sobre la superficie de Cu(001), manteniendo una distancia entre centros cercana al valor experimental. b) Superposición del dímero anterior sobre una imagen túnel de un dímero de porfirinas.



Tratando de evaluar la naturaleza de las interacciones moleculares, hemos realizado cálculos teóricos de mecánica molecular, de nuevo mediante el método MM+ (que incorpora fuerzas de Van der Waals), de la energía de formación de un dímero de porfirinas (sin tener en cuenta la interacción con el sustrato, cuya influencia se limita, en el cálculo, a que las dos moléculas se encuentren en el mismo plano y mantengan la misma orientación). Para estos cálculos, las moléculas se han considerado como unidades rígidas, con la conformación 2d x 3d obtenida para la molécula aislada. La energía de equilibrio de una molécula aislada con esta conformación según este método es de 156,27 Kcal/mol (6,479 eV), por lo que la energía de dos moléculas muy separadas, cuya interacción sea, por tanto, despreciable, es de 312,54 Kcal/mol (13,589 eV). La Figura 5.27 muestra la energía del dímero de porfirinas para diferentes valores de  $\Delta Y$  ( $\Delta Y = 5d = 12.80 \text{ \AA}$ ,  $\Delta Y = 6d = 15.36 \text{ \AA}$  y  $\Delta Y = 7d = 17.92 \text{ \AA}$ ), en función de  $\Delta X$ . Puede comprobarse que para  $\Delta Y = 5d$  (línea verde) la energía del posible dímero es superior a la de dos moléculas aisladas, debido a que la repulsión estérica es muy elevada. Aunque para  $\Delta Y = 6d$  (línea negra) (con  $1.8 \text{ \AA} < \Delta X < 10.7$ ) y  $\Delta Y = 7d$  (línea morada) (en todo el rango considerado), la formación del dímero es energéticamente favorable, la ganancia de energía es significativamente mayor para  $\Delta Y = 6d$ , de acuerdo con los resultados experimentales. Los cálculos, sin embargo, dan una energía menor para  $\Delta X = 1d$  que para el valor experimental ( $\Delta X = 2d$ ), aunque en este caso la diferencia es de tan sólo 1,7 kcal/mol (0,074 eV) y probablemente dentro del error en los cálculos. Por supuesto, otros factores que podrían explicar esta discrepancia son la influencia de la superficie o las variaciones en la conformación de los grupos moleculares más cercanos.





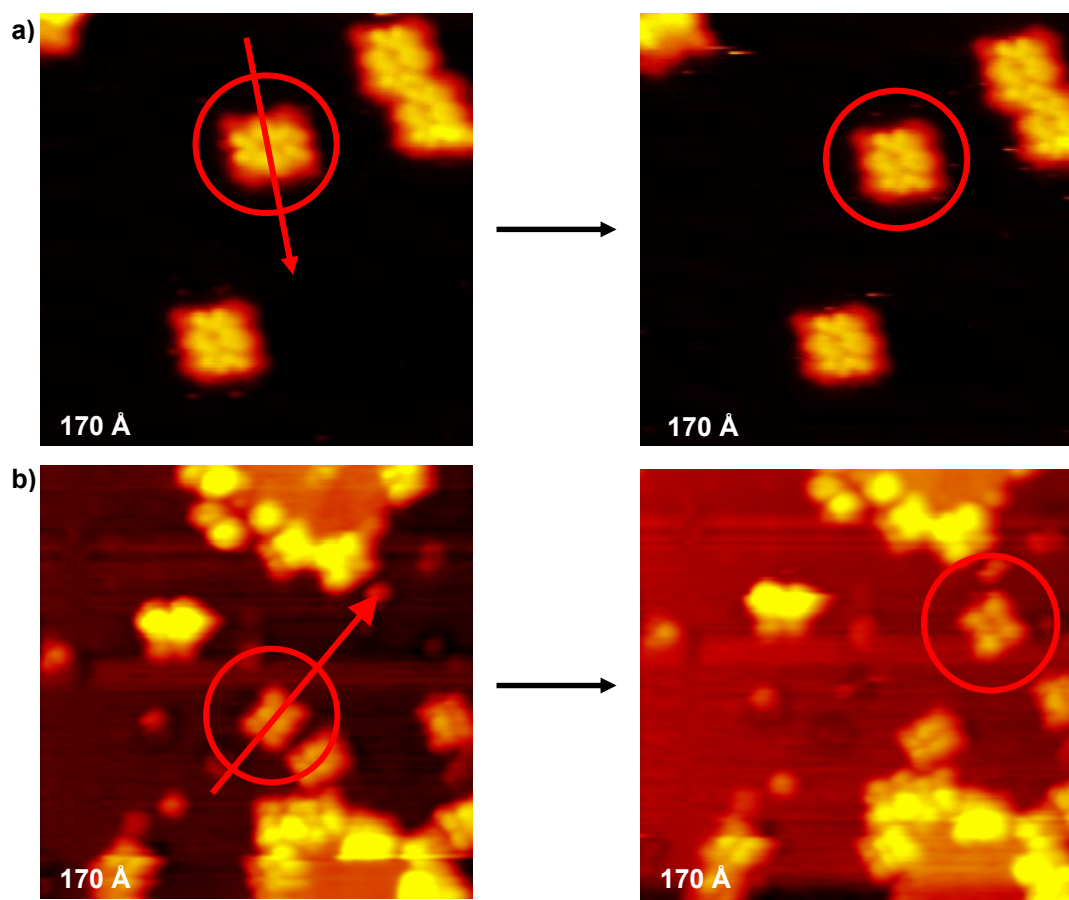
**Figura 5.27.** Energía de formación de un dímero de porfirinas en la configuración 2d x3d, en función de la distancia  $\Delta X$  para valores de  $\Delta Y = 12,80 = 5d$ ;  $\Delta Y = 14,00$ ;  $\Delta Y = 15,36 = 6d$ ;  $\Delta Y = 17,92 = 7d$  y  $\Delta Y = \infty$  (libres, línea roja). Las moléculas están orientadas en la dirección  $[-110]$ , tomando el eje X como dirección de desplazamiento  $\Delta X$ . Las líneas verticales muestran los valores  $\Delta X$  múltiplos de la distancia a primeros vecinos..

Nótese que, por ejemplo, para  $\Delta Y = 14,00 \text{ \AA}$  (línea azul) la energía del dímero es menor (unas 3 kcal/mol = 0,130 eV) en el rango  $3,4 \text{ \AA} < \Delta X < 9,5 \text{ \AA}$  que su punto análogo para  $\Delta Y = 6d = 15,36 \text{ \AA}$  (línea negra). Si la influencia del sustrato fuera despreciable, ésta debería ser la separación entre dos moléculas a lo largo del eje Y. Como hemos dicho, el error experimental no permite distinguir una situación de la otra, y por tanto impide afirmar que las estructuras ordenadas de porfirinas sean conmesuradas con la superficie. Sí que podemos decir que los resultados experimentales no contradicen esta hipótesis, y que algunas observaciones (como la orientación de las moléculas según las direcciones de alta simetría de la superficie o, como veremos en el siguiente apartado, la aparente regularidad de la corrugación en los dominios extendidos de porfirinas) parecen corroborarla. En lo que sigue supondremos, por tanto, que la

interacción molécula-sustrato determina que las patas (los metilos inferiores) de las moléculas se sitúen sobre posiciones equivalentes de la superficie, dando lugar a una conformación molecular 2d x 3d y, como consecuencia, que las estructuras ordenadas de porfirinas sean conmensuradas con la red de la superficie; en concreto, la separación relativa entre dos moléculas es de 2 parámetros de red en la dirección [110] y 6 parámetros de red en la dirección [-110] (o viceversa).

#### 5.3.1.3 Manipulación molecular.

Gracias a la capacidad del STM para barrer en una dirección programada, hemos conseguido manipular una molécula aislada. La Figura 5.28 muestra dos ejemplos de manipulación molecular. Aplicando el barrido transversalmente a una molécula aislada orientada según la dirección (110), se ha conseguido rotar la molécula, mostrándo ésta una orientación (-110) tras el experimento (Figura 5.28.a). Programando el barrido en dirección longitudinal (-110) se ha logrado desplazar y rotar la molécula. (Figura 5.28.b). Aunque el número de éstos experimentos ha sido demasiado pequeño para considerar estos resultados significativos, sí que muestran la capacidad de nuestro sistema experimental de alterar la estructura de las porfirinas sobre la superficie.

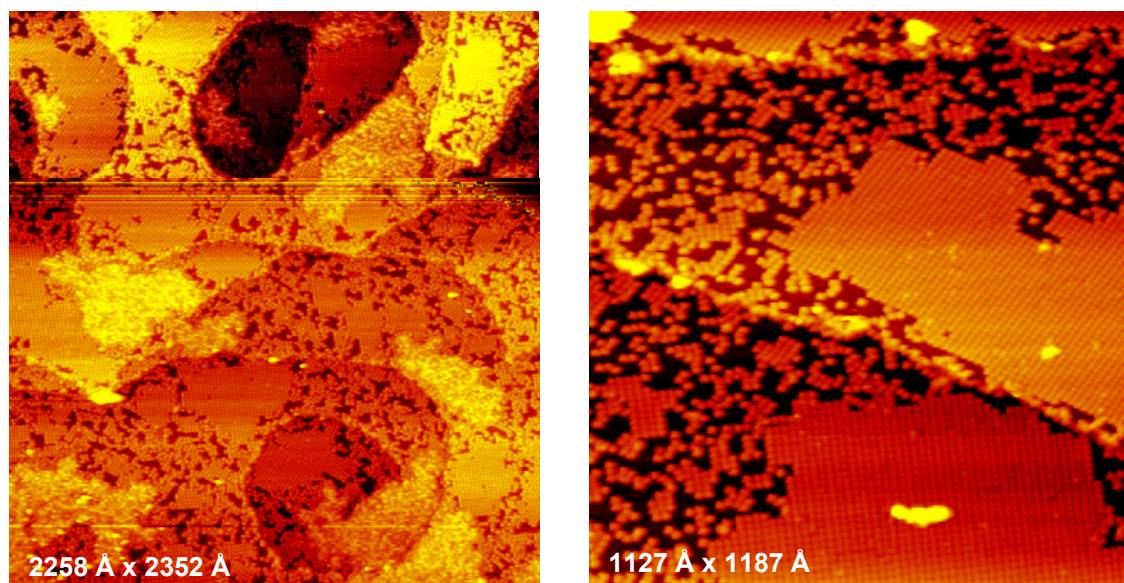


**Figura 5.28.** Imágenes STM de la manipulación de una molécula aislada de porfirina sobre Cu(001) mediante STM: a) Rotación molecular tras un desplazamiento con la punta del STM a lo largo de la dirección  $[-110]$ . b) Traslación y rotación molecular al desplazar la molécula con la punta del STM en la dirección  $[110]$ .

### 5.3.2 Cerca de la monocapa

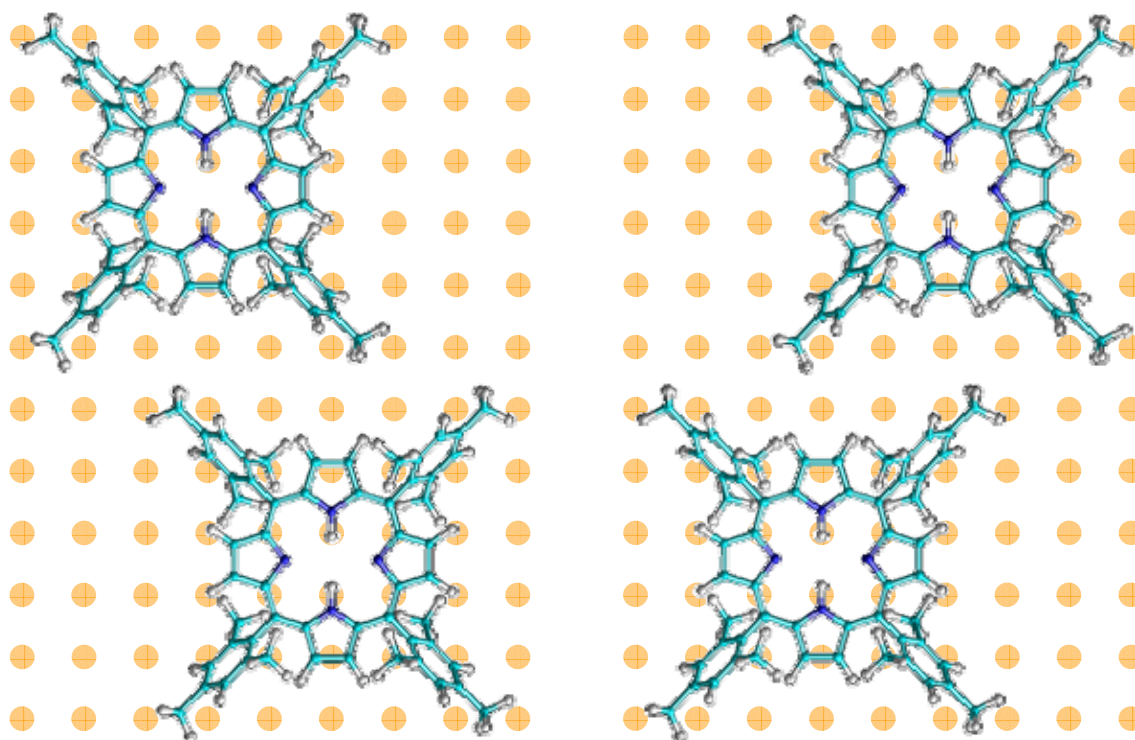
A medida que aumenta el recubrimiento, comienzan a aparecer líneas y pequeñas zonas ordenadas de moléculas (Figura 5.14.b-c), que finalmente, para grandes recubrimientos cercanos a la monocapa, se ordenan en dominios con una celda unidad cuadrada (Figura 5.14.d y Figura 5.29). Una inspección detallada revela que, en total, existen cuatro tipos de dominios.

En las imágenes pueden distinguirse claramente dos tipos de dominios diferentes, ambos con una celda unidad aproximadamente cuadrada de  $16,4 \text{ \AA}$  lado (igual, dentro del error experimental, a la distancia entre centros del dímero), pero cuyos ejes están rotados entre sí un ángulo de  $52,7^\circ$  (Figura 5.30 y Figura 5.31).



**Figura 5.29.** Imágenes STM de la superficie de Cu(001) tras la evaporación de 1 ML de porfirinas.

La existencia de estas dos estructuras puede explicarse fácilmente teniendo en cuenta la geometría del dímero de moléculas (Figura 5.26), puesto que evidentemente, las dos conformaciones que se muestran en la Figura 5.30 son energéticamente equivalentes.



**Figura 5.30.** Esquema de la formación de un dímero de porfirinas, mostrando las dos configuraciones equivalentes posibles, que luego dan lugar a dos dominios diferentes.

De este modo:

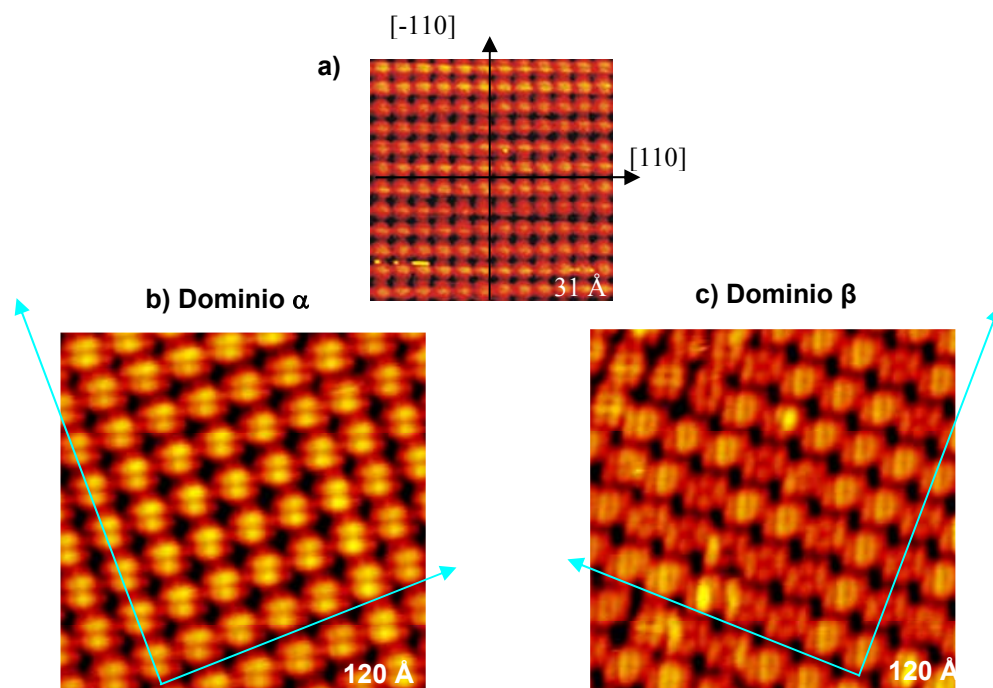
- Un primer dominio ( $\alpha$ ) forma una estructura con respecto a la superficie de

Cu(001) dada por  $\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 6 & 2 \\ -2 & 6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$ , donde  $a_1$  y  $a_2$  son los vectores unitarios de la superficie, formando un ángulo de  $18,5^\circ$  con respecto a la dirección (110) del sustrato (Figura 5.32.a).

- Un segundo dominio ( $\beta$ ) forma una estructura con respecto a la superficie de

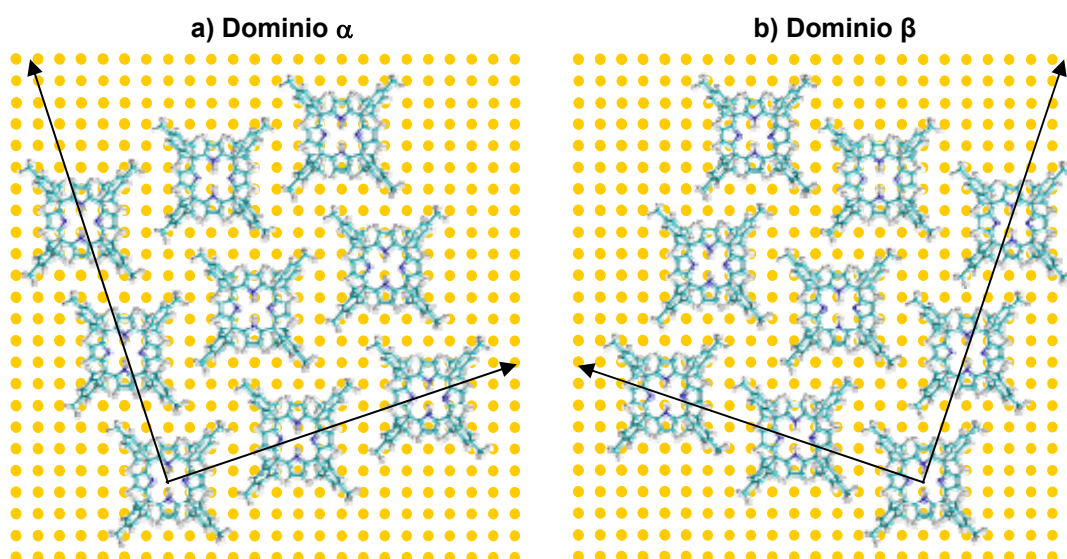
Cu(001) dada por  $\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 6 & -2 \\ 2 & 6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$ , formando un ángulo de  $71,6^\circ$  con respecto a la dirección (110) del sustrato (Figura 5.32.b).

De esta forma los ejes de los dominios forman entre sí un ángulo de  $53,1^\circ$ , que coincide, aproximadamente, con el valor experimental (véase las Figura 5.31 y Figura 5.32).



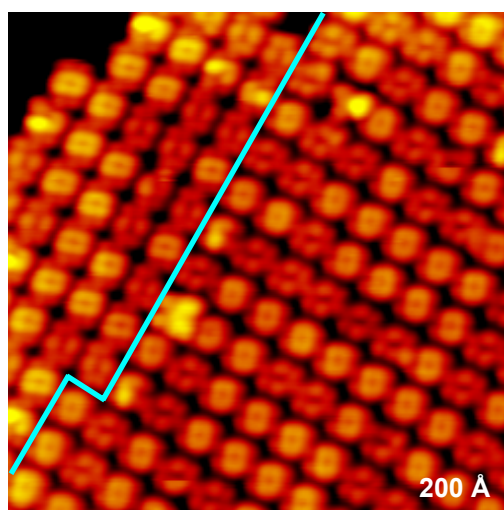
**Figura 5.31.** Imágenes STM de una superficie de Cu(001): a) limpia, mostrando los ejes de alta simetría en línea negra; b-c) cubierta por un dominio de porfirinas con las moléculas orientadas en la dirección [110]; b) dominio  $\alpha$ ; c) dominio  $\beta$ . En línea azul se representan los ejes de los dominios.





**Figura 5.32.** Representación esquemática de la formación de un dominio de porfirinas orientadas en la dirección  $[-110]$ : a) dominio  $\alpha$ ; b) dominio  $\beta$ . Los ejes negros representan las direcciones de los vectores directores de los dominios.

Por otro lado, como hemos visto, las moléculas pueden orientarse de dos formas distintas con respecto al sustrato, lo que da lugar a que existan dos tipos diferentes de dominios  $\alpha$  (unos con las moléculas orientadas en la dirección  $[-110]$  y otros con las moléculas orientadas en la dirección  $[110]$ ) y dos tipos de dominios  $\beta$ , dando lugar a un total de cuatro dominios de porfirinas sobre Cu(001). Las islas de porfirina suelen ser monodominio, aunque en ocasiones pueden encontrarse fronteras de dominio dentro de una isla (Figura 5.33) y a veces también esporádicamente dentro de un propio dominio, se pueden visualizar moléculas orientadas en la dirección  $[110]$  y moléculas orientadas en la dirección  $[-110]$ . En general, sin embargo, una porfirina determinada prefiere rodearse de porfirinas que tengan la misma dirección, lo que indica que la interacción intermolecular depende, en cierta medida, de la orientación de las moléculas con respecto al sustrato.

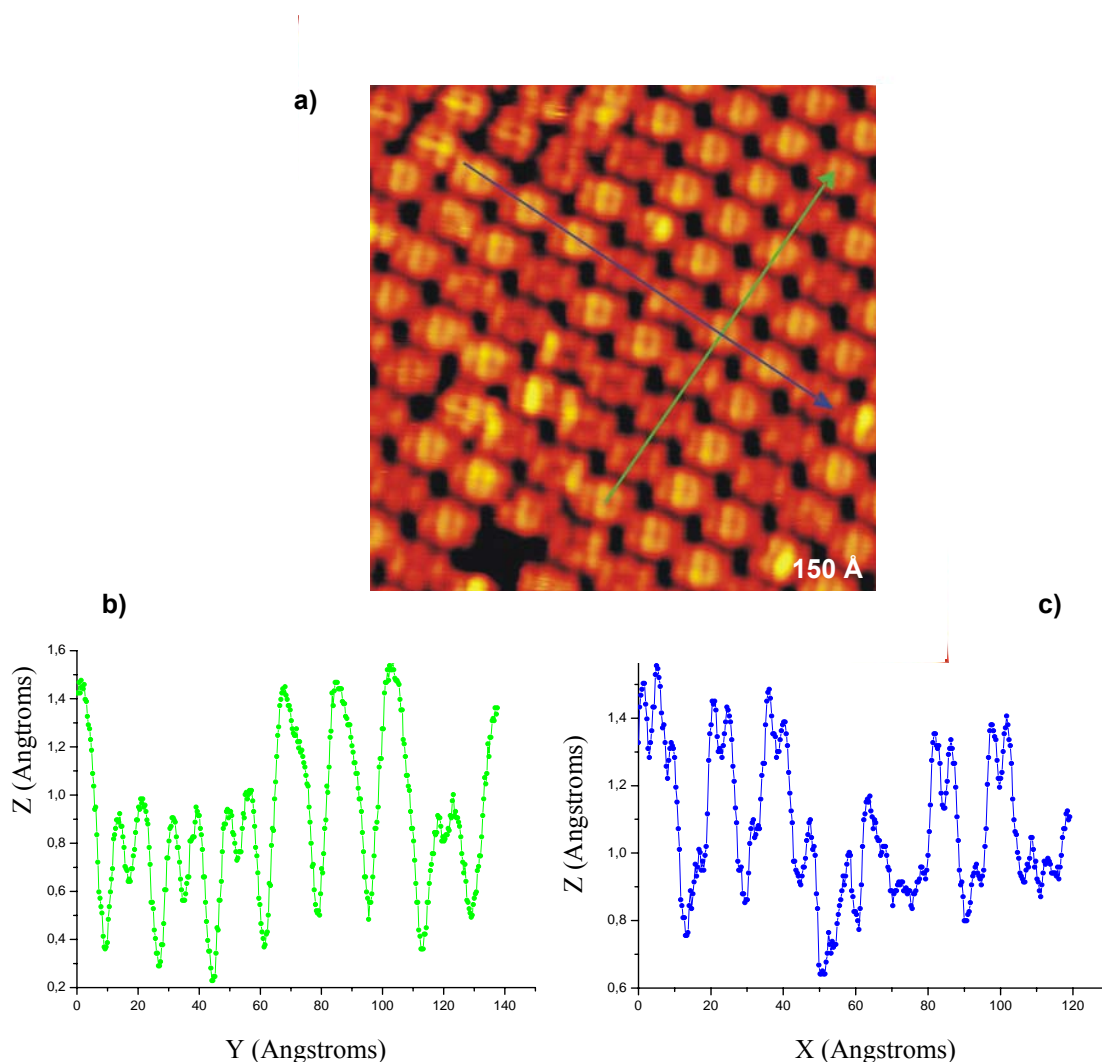


**Figura 5.33.** Frontera (línea azul) entre dos dominios  $\alpha$  con orientación molecular  $[-110]$  (minoritario: lado izquierdo) y orientación  $[110]$  (mayoritario: lado derecho).  $I = -0,23$  nA;  $V = -3,53$  V.

Por otra parte, según se observa en la Figura 5.32 los dominios  $\alpha$  y  $\beta$  de moléculas con una misma orientación son quirales entre sí. Esta es la llamada quiralidad local debida a la organización, de tipo  $P_4$  en este caso<sup>240</sup>, que aparece cuando la organización bidimensional de las moléculas destruye los planos de simetría de reflexión de la superficie original (por ejemplo cuando, como en este caso, las direcciones de crecimiento de los dominios no coinciden con los ejes de simetría del sustrato). Por tanto, aunque en principio la superficie y las fuerzas intermoleculares entre las porfirinas permiten diseñar amplias zonas de dominios con una quiralidad determinada, lo que pudiera ser empleada en futuros fines catalíticos, debido a la no-quiralidad de la porfirina inicial existe la misma probabilidad de nuclear los dos tipos de dominio, por lo que estadísticamente, las superficies finales suelen ser racémicas, sin quiralidad global.

Otro aspecto interesante es el cambio en la apariencia del centro de la estructura de la porfirina que se aprecia en numerosas imágenes, en especial en los dominios ordenados. Tal y como se muestra en la Figura 5.34, algunas moléculas presentan su centro oscuro (tipo I), mientras que otras lo muestran oscuro (tipo II), independientemente de si se encuentran libres, en un dominio  $\alpha$  ó  $\beta$ , o de su orientación con respecto al sustrato. La diferencia en la altura aparente es de  $0,45 \text{ \AA} - 0,65 \text{ \AA}$  (Figura 5.34). Por otra parte, como puede verse en la Figura 5.34, la distribución de ambos tipos de moléculas no es uniforme. Existen dominios donde una de ellas es

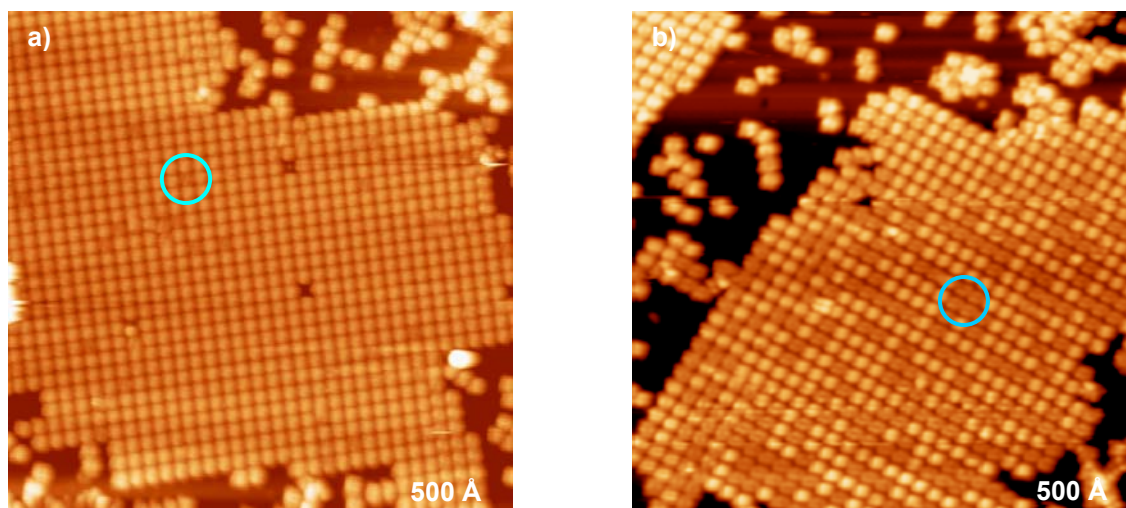
claramente mayoritaria (Figura 5.35.a), mientras que en otros las dos aparecen con aproximadamente la misma probabilidad (Figura 5.35.b). A falta de posteriores cálculos teóricos que incluyan el efecto de la superficie, es posible que este efecto pueda deberse a la existencia de dos conformaciones diferentes de la molécula, aunque esto no explicaría esta distribución irregular en las diferentes islas de porfirinas.



**Figura 5.34.** a) Imagen STM de una superficie de Cu(001) tras depositar 1ML de porfirinas ( $I = -0,05$  nA,  $V = -2,97$  V). b-c) Perfiles a lo largo de los ejes de la capa de porfirinas:

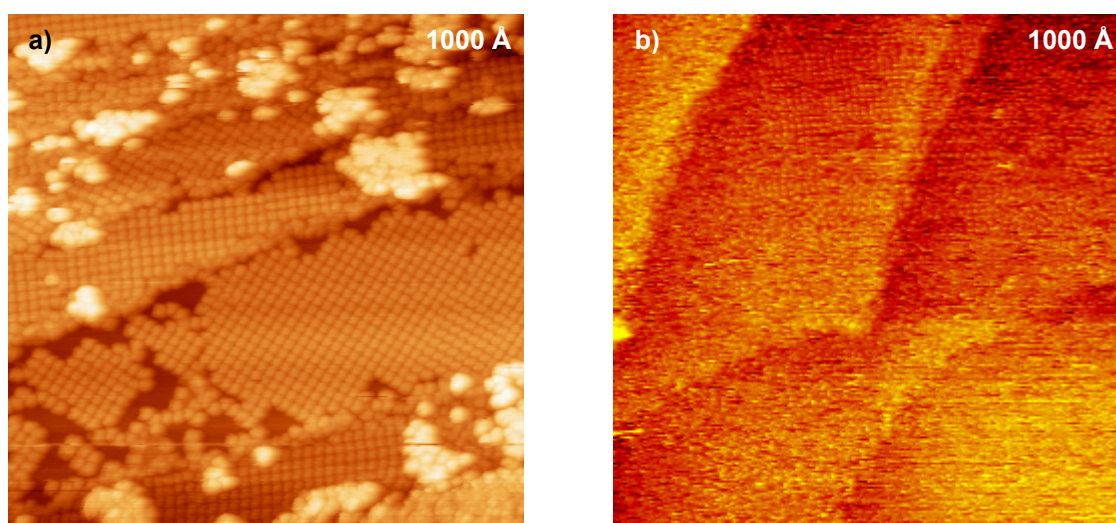
Al aumentar el recubrimiento por encima de la monocapa (Figura 5.36.a), comienzan a formarse islas de moléculas desordenadas encima de la primera monocapa. Parecen planas, con una altura aparente de unos 5,1 Å (ligeramente superior al doble de la altura aparente de una molécula (2,4 Å)), aunque no se puede obtener resolución intramolecular. Conviene señalar que la aparición de islas en el segundo nivel comienza antes de saturarse la primera monocapa, donde se aprecian numerosos huecos.





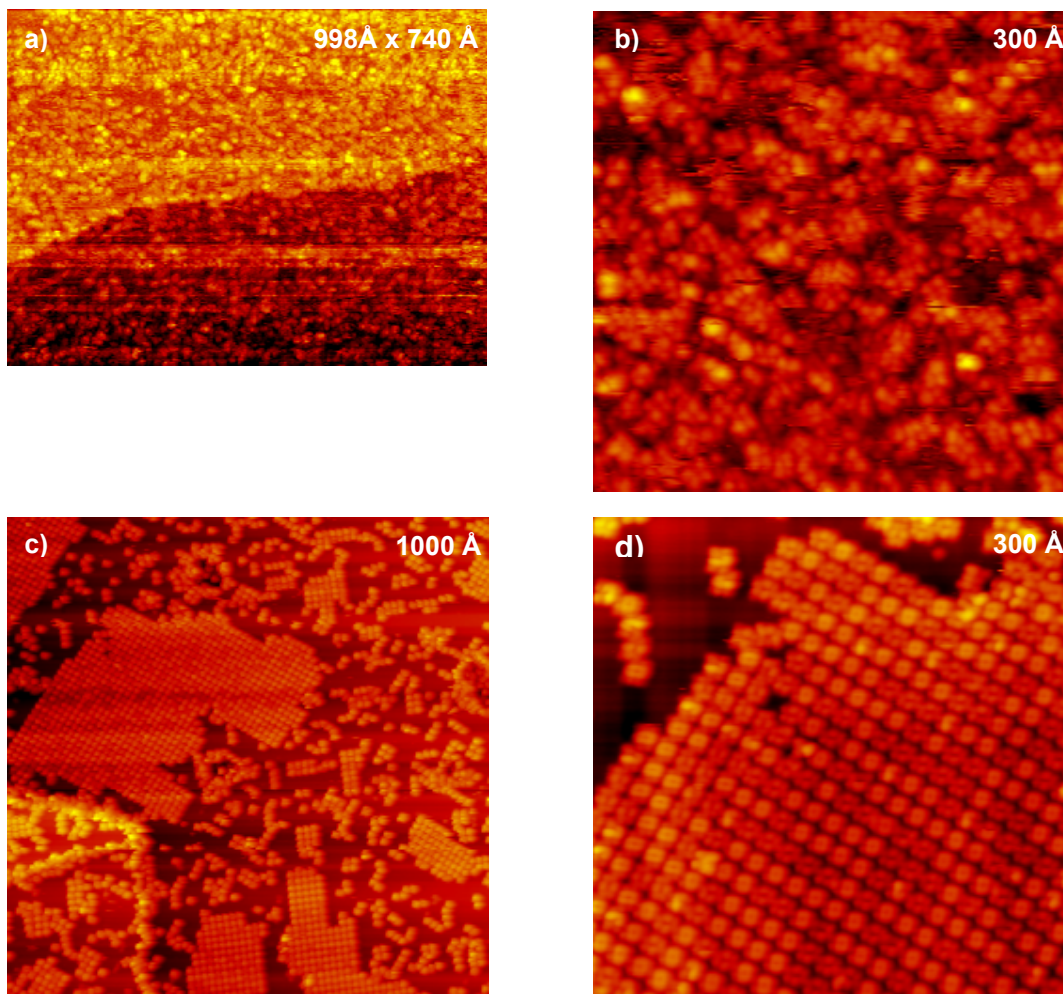
**Figura 5.35.** Imágenes STM de la superficie de Cu(001) tras la evaporación de 0,9 ML de porfirinas donde se muestra la distribución irregular de los dos tipos de porfirinas en islas diferentes: a) Dominio con un número muy superior de moléculas brillantes; b) Dominio con un número parecido de moléculas brillantes y oscuras. En azul se resaltan algunas moléculas oscuras. a)  $I = -0,23$  nA;  $V = -2,97$  V; b)  $I = -0,25$  nA;  $V = -3,54$  V.

Finalmente, para recubrimientos ligeramente mayores a los anteriores, la morfología de la superficie evoluciona con la formación de una segunda monocapa y de algunos clusters de moléculas (Figura 5.36.b), donde debido al carácter aislante de la molécula, no se puede obtener resolución molecular. Sin embargo, ahora sí que la segunda capa parece completarse antes de que aparezca la tercera capa. De hecho, se ha descrito el crecimiento capa a capa de otros tipos de porfirinas sobre superficies metálicas<sup>241</sup>.



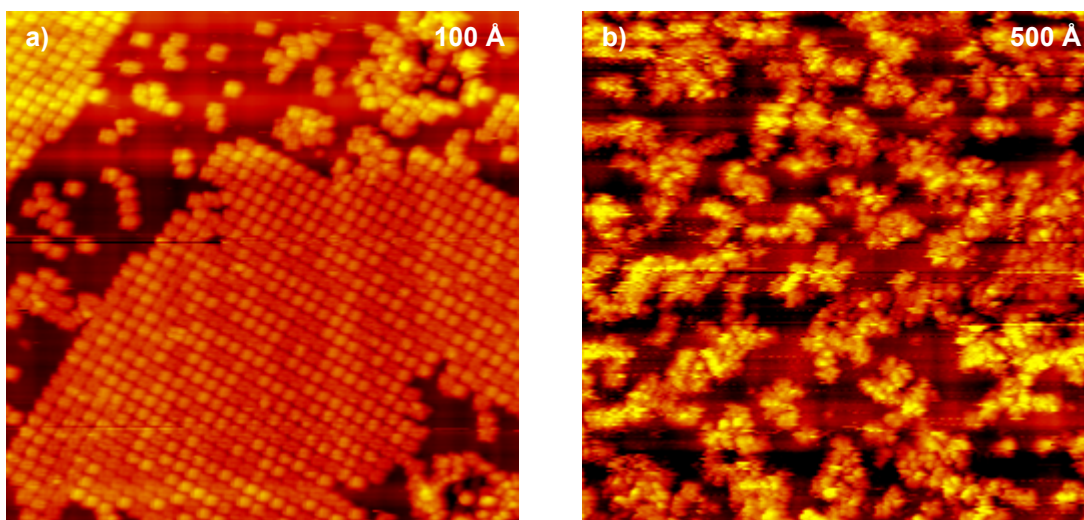
**Figura 5.36.** a) Imagen STM de una superficie de Cu(001) tras evaporar 1,5 ML de porfirinas. Se observa la formación de una segunda capa, antes de completar el llenado de la primera monocapa ( $I = -0,20$  nA;  $V = -2,97$  V). b) Imagen STM de la superficie de Cu(001) tras evaporar 2 ML de porfirinas ( $I = -0,25$  nA,  $V = -1,83$  V).

Conviene mencionar que, de nuevo, la temperatura del sustrato durante la medida juega un papel clave. Ello se ilustra claramente en el experimento realizado al evaporar 1 ML de porfirinas sobre Cu. A temperatura ambiente el aspecto que presentaba la muestra era rugoso y desordenado, con toda la superficie cubierta por moléculas (Figura 5.37.a-b). Ahora bien, al enfriar la superficie a  $-110^{\circ}\text{C}$ , la morfología que ésta ofrece es completamente distinto, con dominios perfectamente ordenados y ciertas porciones de superficie sin cubrir por moléculas (Figura 5.37.c-d). Todo parece indicar que a temperatura ambiente las moléculas no están lo suficientemente ancladas en el sustrato, de tal forma que al barrer con la punta adsorbemos una o varias moléculas, resultando el efecto final en una punta múltiple, que distorsiona completamente el aspecto real de la superficie, dando impresión de un mayor recubrimiento.



**Figura 5.37.** Imágenes STM de la superficie de Cu(001) tras depositar 0,9 ML de porfirinas a temperatura ambiente; a) y b) fueron tomadas a temperatura ambiente ( $I = -0,96$  nA,  $V = -4,20$  V); mientras que c) y d) fueron tomadas a  $-110^{\circ}\text{C}$  ( $I = -0,29$  nA;  $V = -3,53$  V).

Asimismo, nos gustaría resaltar que el estudio del crecimiento de la molécula en Cu(001) se ha realizado en exclusiva a partir de las imágenes obtenidas mediante STM. Las otras dos técnicas de análisis superficial disponibles (LEED y AES) no se han podido emplear, dado que dañaban drásticamente las porfirinas, como muestra la Figura 5.38.



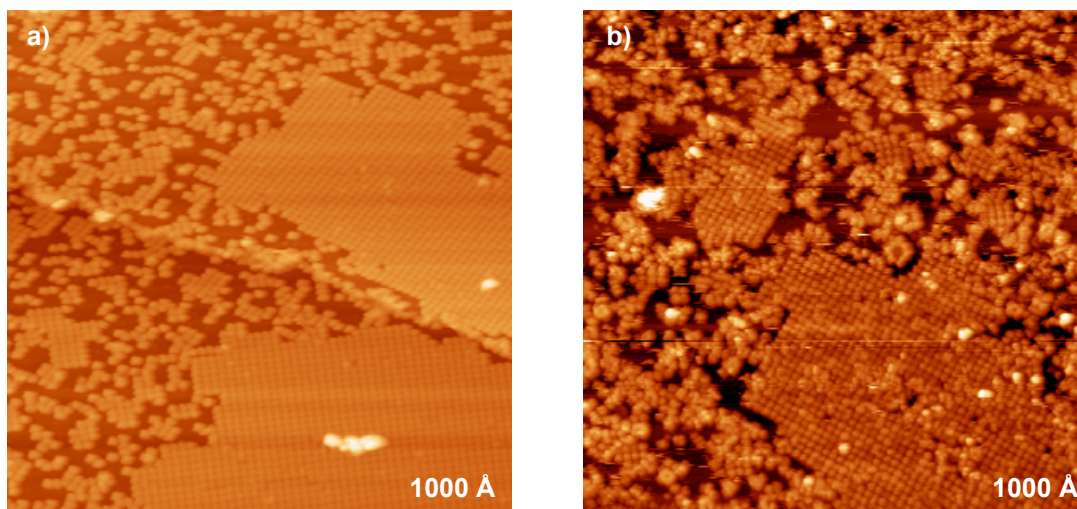
**Figura 5.38.** Imágenes STM de una superficie de Cu(001): a) tras depositar 0,9 ML de porfirinas ( $I = -0,25$  nA,  $V = -3,54$  V); y b) exponerla al cañón de electrones del LEED (200 eV) y AES (1000 eV) durante unos 15 minutos ( $I = -0,63$  nA,  $V = -4,20$  V).

#### **5.4 Deposición de Fe sobre porfirinas adsorbidas en Cu(001).**

Según comentamos en la introducción, las porfirinas combinadas con metales mediante enlace de coordinación en su cavidad central juegan un papel clave en algunos procesos energéticos biológicos. En particular, la combinación con Fe configura el grupo hemo, responsable del transporte de oxígeno en los glóbulos rojos. Dado que hasta el momento se han depositado porfirinas libres (sin metales en su cavidad central) sobre Cu(001), resulta muy interesante evaporar Fe sobre las porfirinas, con el fin de intentar observar la posible adición del Fe a la cavidad central de la porfina, síntesis que podría implicar cambios en el orden molecular<sup>242, 243</sup>. De hecho, recientemente se ha observado la metalación de ptalocianinas y porfirinas al evaporar Fe sobre una monocapa de estas moléculas<sup>242, 244</sup>.

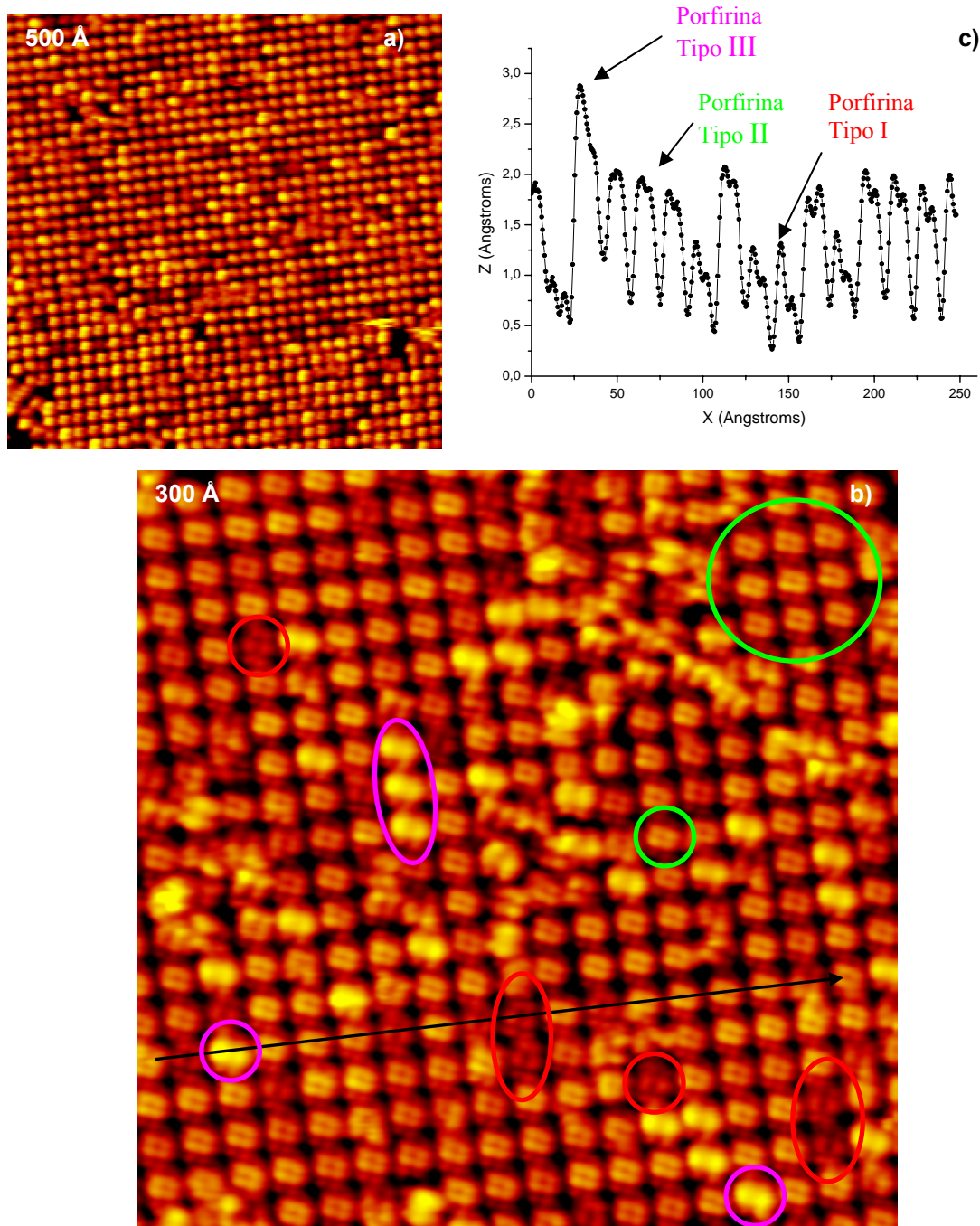


Por tanto, con el objetivo fijado en visualizar un cambio intramolecular en la porfirina vacía, se ha cubierto la superficie de Cu(001) con aproximadamente una monocapa de moléculas, sistema en el que, como hemos comentado, siempre quedan huecos que dejan parcialmente expuesta la superficie de cobre (Figura 5.39.a).



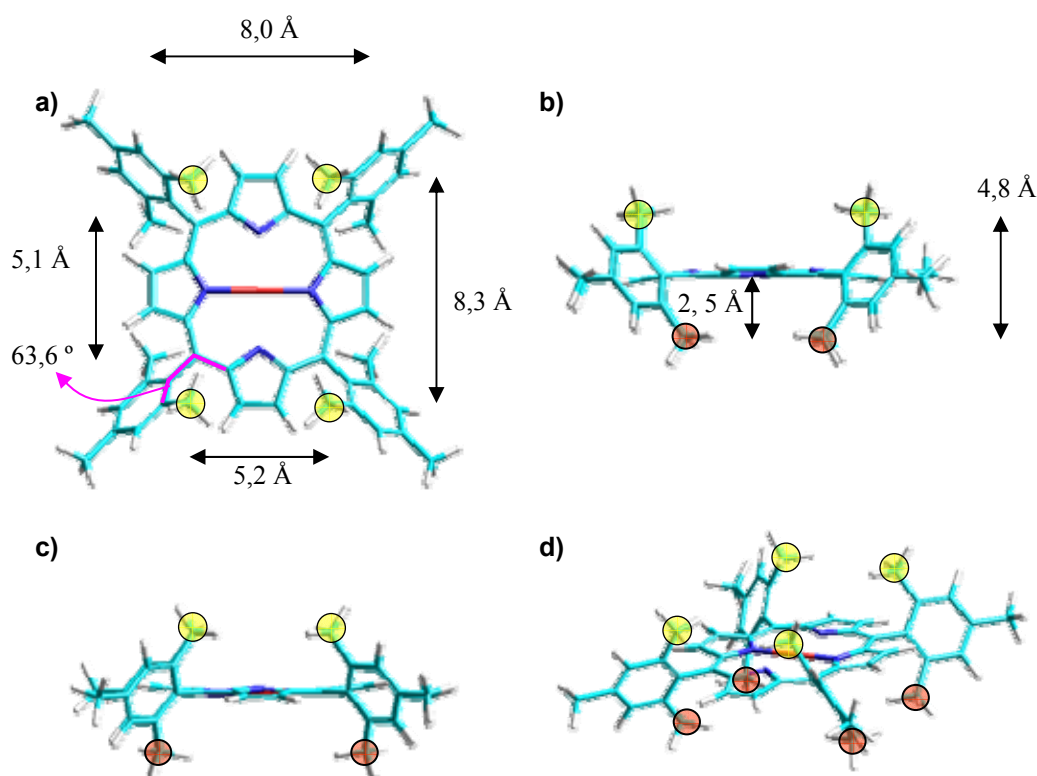
**Figura 5.39.** a) Imagen STM de una superficie de Cu(001) sobre la que se han depositado 0,9 ML de TMP. b) Imagen STM de la evaporación posterior de 0,1 ML de Fe. Se observa cierto desorden, especialmente en los dominios menores, y la aparición de moléculas más brillantes que corresponden a la incorporación de Fe en la cavidad vacía central de la porfirina TMP, dando lugar a la síntesis de Fe-TMP. Parámetros túnel: a)  $I = -0,63$  nA,  $V = -4,20$  V; b)  $I = -0,21$  nA;  $V = -2,50$  V.

Sobre el sistema anterior se ha comenzado a depositar hierro a un ritmo aproximado de 0,05 ML/min. Tras depositar una cantidad de hierro de 0,1 ML se observa en las imágenes de la Figura 5.39.b un cierto desorden y la aparición de una serie de moléculas más brillantes. Al aumentar la resolución (Figura 5.40) se distinguen tres tipos de moléculas: una molécula oscura de seis lóbulos (Tipo I), otra muy parecida pero con los lóbulos centrales más brillantes (Tipo II), de las que ya hemos hablado a lo largo del capítulo (véase Figura 5.35), y una nueva conformación (Tipo III) que muestra un centro formado por dos lóbulos con una altura aparente 0,6 - 0,8 Å mayor que la conformación molecular de tipo II. En anteriores estudios sobre porfirinas en Au(111) se ha observado la incorporación de Fe en la cavidad central de la porfirina como un nuevo centro de la molécula más alto, que produce una fuerte sensación de contraste que permite distinguir fácilmente la porfirina vacía de la porfirina con  $\text{Fe}^{244}$ . Por tanto, concluimos que parte del hierro depositado es capaz de incorporarse en la cavidad central de las porfirinas, dando lugar a la Fe-TMP.



**Figura 5.40.** a) y b) Imágenes STM de una superficie de Cu(100) sobre la que se ha depositado 1 ML de porfirinas y a continuación se ha evaporado 0,1 ML de hierro. c) Perfil a lo largo de la línea negra de la figura (b). Se destacan con círculo rojo algunas porfirinas de tipo I, con círculo verde algunas porfirinas de tipo II y con círculo violeta una nueva conformación de la porfirina: la tipo III, que parece corresponder con la incorporación de Fe a la cavidad libre de la porfirina. a)  $I = -0,43$  nA;  $V = -2,50$  V; b)  $I = -0,21$  nA;  $V = -2,50$  V.

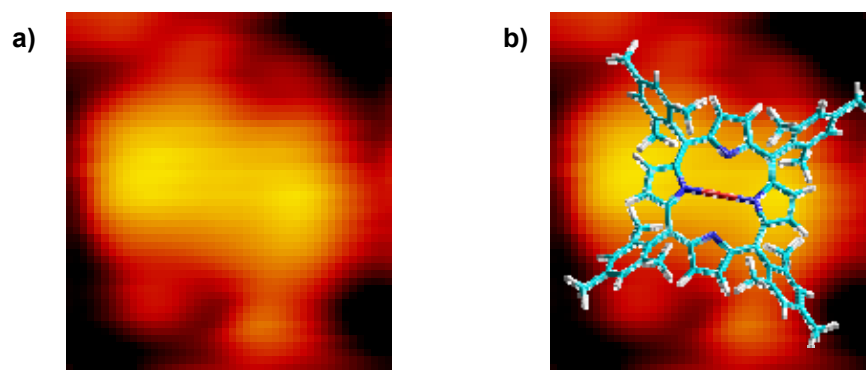
Para confirmar esta afirmación, mediante el software químico HyperChem (de forma análoga al apartado 5.2), hemos calculado la configuración de equilibrio de la porfirina de hierro (Figura 5.41). De forma similar a la porfirina libre, uno de los grupos metilo de cada fenilo (rotados  $63,6^\circ$  con respecto al plano de la porfirina) queda por encima del anillo central de la porfirina unos  $2,3 \text{ \AA}$ , mientras que el otro grupo metilo queda  $2,5 \text{ \AA}$  por debajo. Los átomos de C de los cuatro metilos más elevados configuran un rectángulo de  $5,2 \text{ \AA} \times 8,3 \text{ \AA}$  de lado, resultando una conformación final entre los extremos de los metilos aproximadamente cuadrada de  $12,5 \text{ \AA}$  de lado. Asimismo los cuatro metilos inferiores, que asumen el papel de las patas de la molécula sobre la superficie, configuran un rectángulo de  $8,0 \text{ \AA} \times 5,1 \text{ \AA}$ .



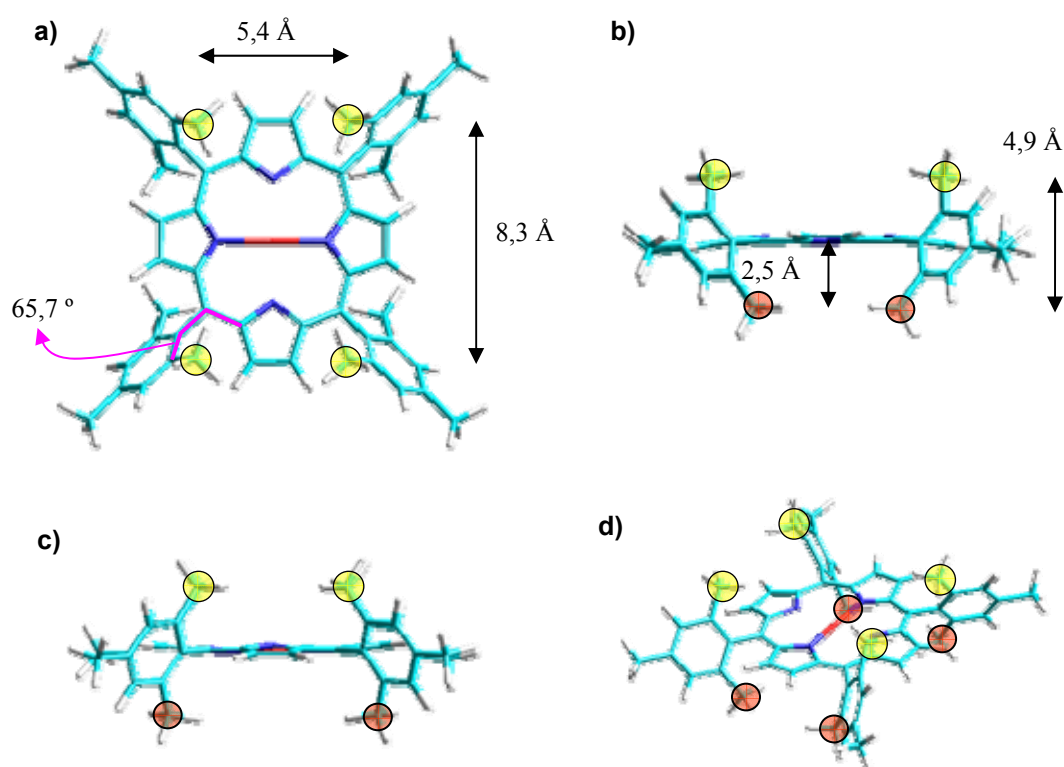
**Figura 5.41.** Estructura, obtenida mediante HyperChem, de la conformación de equilibrio de una porfirina de Fe aislada en fase gas: a) planta; b) alzado; c) perfil; d) representación tridimensional. En amarillo se resaltan los grupos metilos superiores y en rojo los grupos metilos inferiores de la molécula.

Un aumento en la resolución nos permite distinguir detalles intramoleculares (Figura 5.42.a). Las moléculas se observan como estructuras con simetría rectangular (con dos ejes de simetría mutuamente perpendiculares), formadas por seis lóbulos distribuidos en dos líneas paralelas de tres lóbulos separadas por una ligera depresión central. Comparando las imágenes con la configuración de la porfirina de hierro en la

fase gas (Figura 5.42.b), podemos concluir que la molécula (al igual que ocurre con la porfirina sin Fe) se sitúa plana sobre la superficie.



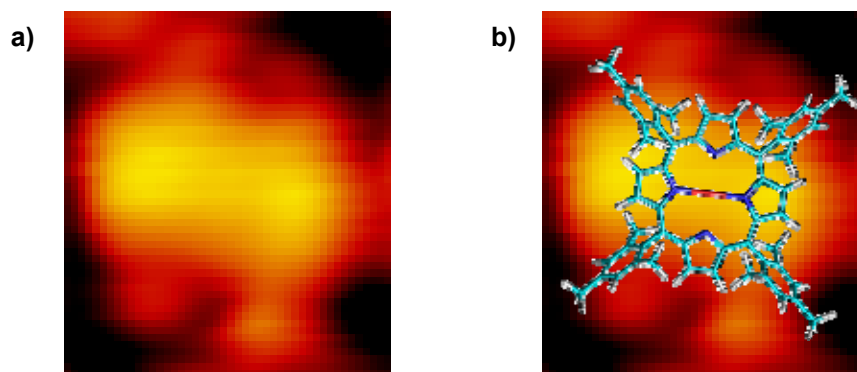
**Figura 5.42.** (a) Imagen STM de una porfirina de Fe sobre Cu(001) ( $I = -0,21$  nA;  $V = -2,50$  V), sobre la que en (b) se superpone el modelo teórico de equilibrio en fase gaseosa.



**Figura 5.43.** Esquema de la molécula de porfirina según la conformación 2d x 3d: a) planta; b) alzado; c) perfil; d) imagen tridimensional. En amarillo se resaltan los grupos metilos superiores. En rojo se marcan los grupos metilos inferiores de la molécula.

Comparando con las porfirinas libres que las rodean, puede deducirse que los ejes de simetría de la molécula son también paralelos a las direcciones de alta simetría del sustrato. Suponiendo, como en el caso anterior, que la capacidad del sustrato de

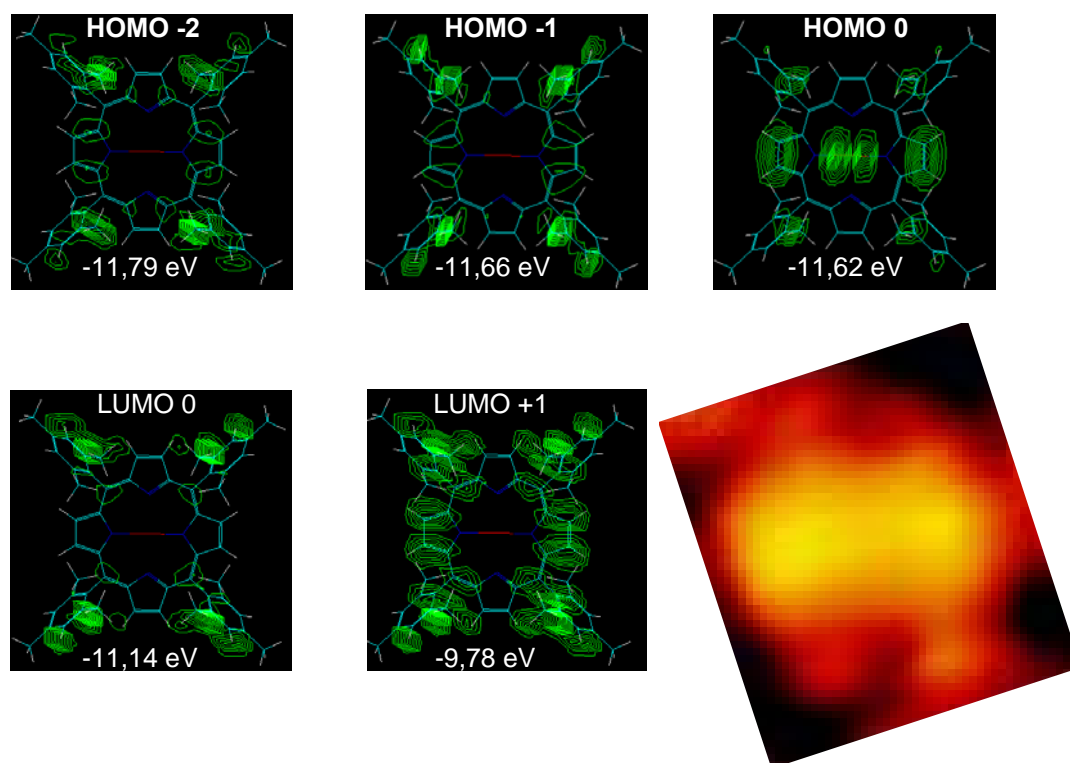
determinar la orientación molecular se debe a que todos los grupos metilos en contacto con la superficie se encuentran en posiciones equivalentes, hemos realizado nuevas simulaciones mediante el método MM+, forzando ahora a que las distancias entre las patas de la molécula (los metilos inferiores) se ajusten exactamente a un número entero de distancias interatómicas ( $d = 2.56 \text{ \AA}$ ). La Figura 5.43 muestra la imagen de la porfirina de Fe en la conformación molecular  $2d \times 3d$ , muy similar a la fase gas y tan sólo  $0.59 \text{ Kcal/mol}$  ( $0.03 \text{ eV/átomo}$ ) superior en energía, pero donde ahora la distancia entre los metilos inferiores es  $5.1 \text{ \AA}$  ( $= 2d$ ) y  $7.7 \text{ \AA}$  ( $= 3d$ ) respectivamente. La rotación de los grupos fenilo es algo mayor, alcanzando los  $65.7^\circ$  ( $1.9^\circ$  más que en la fase gas). Esta nueva conformación es muy similar a la anterior, por lo que el acuerdo visual con la imagen STM (Figura 5.44), es muy parecido.



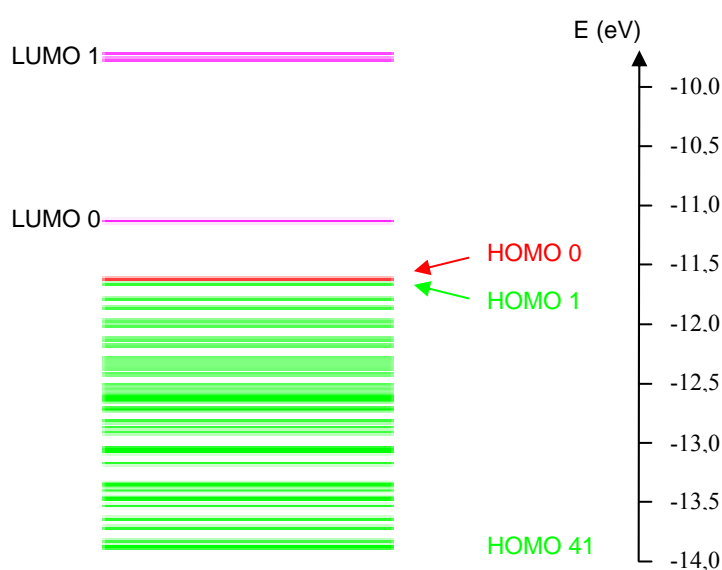
**Figura 5.44.** (a) Imagen STM de una porfirina de Fe sobre Cu(001), sintetizada evaporando Fe sobre una superficie de Cu(001) cubierta por  $0.9 \text{ ML}$  de porfirinas vacías, sobre la que en (b) se superpone el modelo teórico de la porfirina de Fe con conformación  $2d \times 3d$ . ( $I = -0.21 \text{ nA}$ ;  $V = -2.50 \text{ V}$ ).

Hemos calculado la densidad de carga de la molécula (aislada) con conformación  $2d \times 3d$  empleando el método cuántico de cálculo Hückel-Extended del programa HyperChem<sup>88</sup>. La Figura 5.45 muestra cortes (a una altura de  $2 \text{ \AA}$  del plano medio de la porfirina) de la densidad de carga de los diferentes orbitales moleculares. Se observa un cierto acuerdo con el orbital HOMO 0 (a  $2 \text{ \AA}$ ), aunque hay que tener en cuenta que, a diferencia de la porfirina libre, la estructura electrónica de la porfirina de Fe presenta tan sólo una diferencia de energía de  $0.03 \text{ eV}$  entre el orbital HOMO 0 y el orbital HOMO -1, seguida por una banda cuasi-continua de estados energéticos (Figura 5.46). Debido a ello, es muy difícil resolver individualmente con el STM el orbital HOMO 0 ó el HOMO -1. Probablemente, en esta ocasión la densidad de carga que se visualiza en las imágenes túnel provenga del solape de varios orbitales de la molécula, bajo la influencia importante de la superficie.



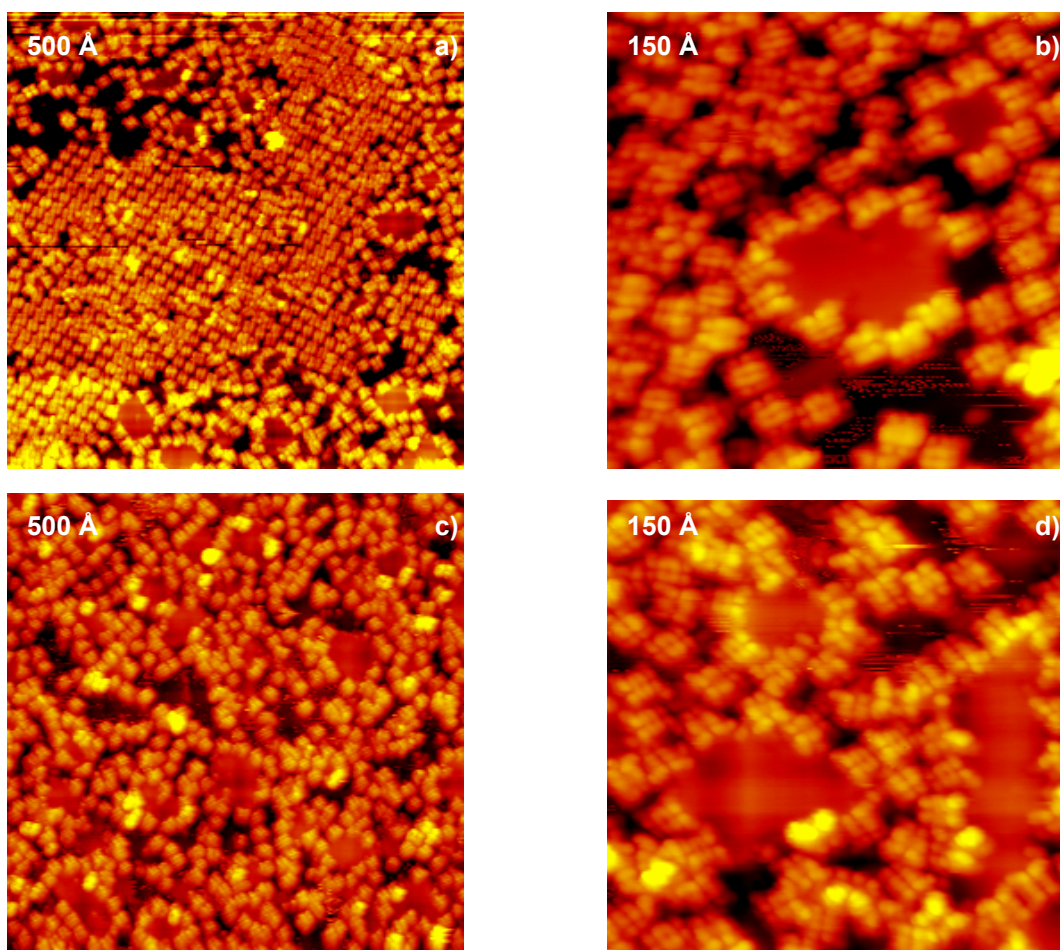


**Figura 5.45.** Densidad de carga de una Fe-TMP con conformación 2d x 3d aislada a una distancia de 2 Å del centro de masas de la molécula e imagen STM de esta molécula sobre Cu(001): la síntesis se realiza en UHV depositando Fe sobre 0,9 ML de TMP evaporadas sobre Cu(001). Se observa que la imagen túnel debe representar a la combinación de carga de más de un orbital molecular, a diferencia de lo que sucedía en la TMP, donde se podía resolver con el STM el orbital molecular HOMO -1 individualmente.



**Figura 5.46.** Densidad de estados de una porfirina aislada de Fe con la conformación 2d x 3d. Se observa que la diferencia entre los orbitales HOMO 0 y HOMO 1 es mínima, de tan sólo 0,05 eV, frente a la H<sub>2</sub>-TMsPP donde esta diferencia era de 0,6 eV.

A continuación, hemos aumentado el recubrimiento de Fe a 0,2 ML, observando que aparecen una serie de islas, de altura aparente  $\sim 1,9$  Å, rodeadas por porfirinas (Figura 5.47.a-b). Es probable que, para este recubrimiento, las islas se encuentren formadas mayoritariamente por átomos de Cu. Como es sabido<sup>131, 245</sup> (y también veremos más adelante), al depositar Fe sobre Cu(001), los primeros átomos de Fe hacen intercambio (“exchange”) con los átomos de Cu, que difunden sobre la superficie hasta nuclear formando islas de Cu. Todo parece indicar que gran parte del hierro se habría introducido entonces por los intersticios de la red de porfirina, intercambiándose a continuación con el Cu. Entre las islas de Cu las porfirinas mantienen el orden en dominios cuadrados. Asimismo es posible apreciar, aunque con mala resolución intramolecular, algunas moléculas de tipo III.



**Figura 5.47.** Imágenes STM de la superficie de la Figura 5.37 tras depositar: a) y b) 0,2 ML de Fe; c y d) 0,4 ML de Fe. Parámetros túnel: a) y b)  $I = -0,26$  nA,  $V = -2,97$  V; c)  $I = -0,30$  nA,  $V = -1,77$  V; d)  $I = -0,39$  nA,  $V = -2,97$  V.

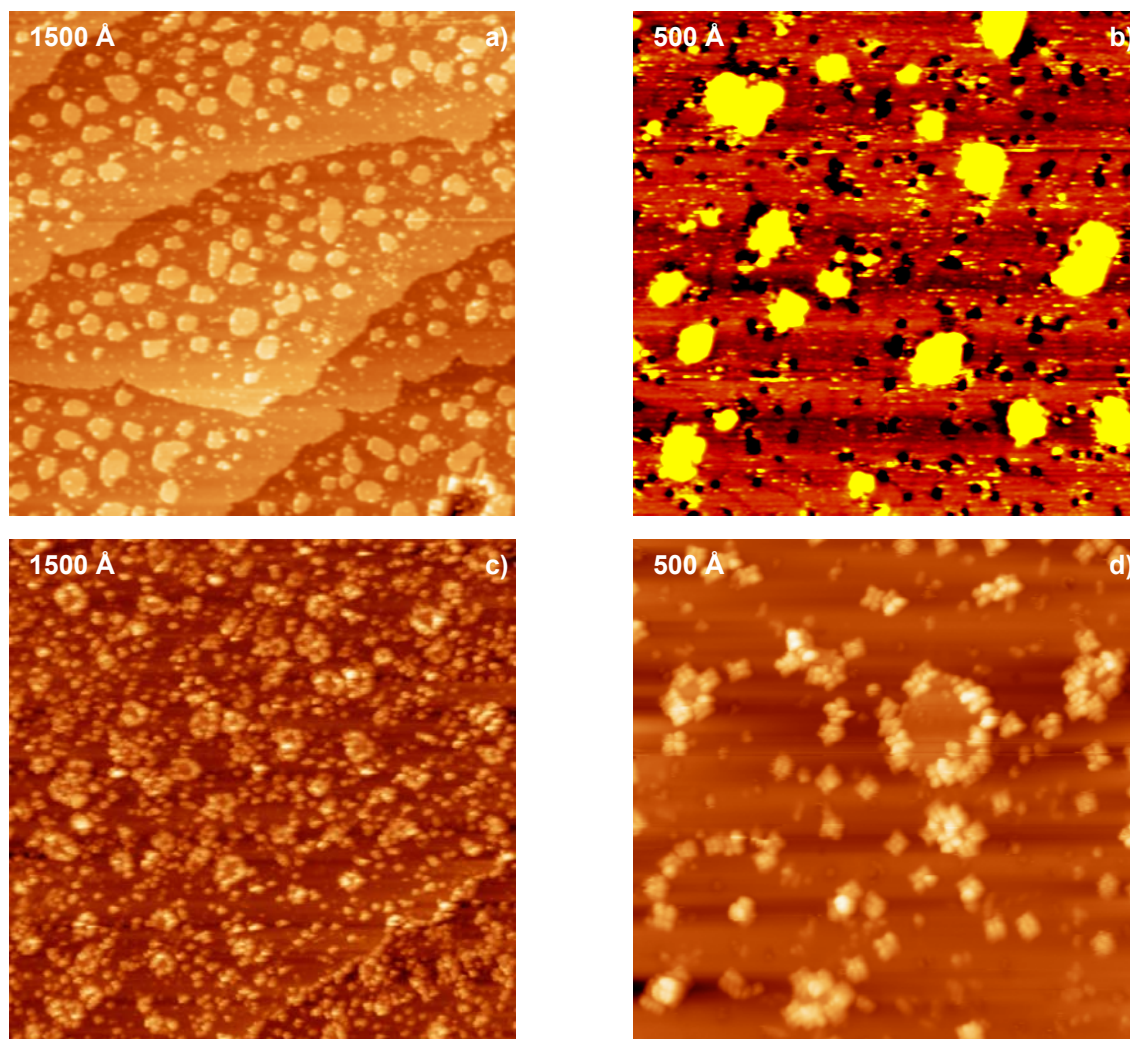
Una nueva evaporación de 0,2 ML de Fe supone la aparición de un mayor número de islas, desordenando casi completamente la capa de porfirinas (Figura 5.47.c-d). Estas moléculas se orientan ahora en distintas direcciones: algunas siguen los ejes del sustrato, pero otras se alinean según unas direcciones nuevas, generalmente rotaciones de 30° y 45° con respecto a los ejes del sustrato, que en los experimentos de porfirinas sobre Cu(001) limpio no se observaban.

Por tanto, mediante el STM apreciamos la síntesis de una porfirina de Fe. Teniendo en cuenta que la deposición de Fe se realiza a temperatura ambiente (es decir, cuando la movilidad de las moléculas sobre la superficie de Cu es muy alta), podemos imaginar el siguiente escenario. Inicialmente, algunos átomos de hierro al llegar a la superficie se incorporan a la cavidad central de las porfirinas, mientras que la gran mayoría busca los huecos de Cu limpio. Al aumentar el recubrimiento, los átomos de Fe desplazan a las moléculas, se intercambian con el Cu y forman las islas de Cu, desordenando los dominios de porfirinas. A continuación las moléculas, que difunden por la superficie, se encuentran con las islas y se fijan preferentemente en sus bordes.

Con el fin de confirmar los resultados anteriores se han invertido los pasos del experimento. Inicialmente se ha depositado una cantidad equivalente a 0,2 ML de hierro sobre cobre (Figura 5.48.a-b). Puede verse claramente la existencia de islas pequeñas, de 8-10 Å de diámetro y que aparecen en el túnel como depresiones ( $\sim 0,9$  Å), y de islas más grandes, de 30-60 Å de diámetro, con una altura aparente de  $\sim 2,2$  Å sobre la superficie. Como hemos dicho anteriormente, según la literatura, las islas pequeñas corresponderían a “clusters” de hierro embebidos dentro de la última capa de Cu, mientras que las islas grandes estarían compuestas principalmente por átomos de Cu, que han sido expulsados por intercambio (“*exchange*”) con los átomos de hierro.

A continuación se han evaporado 0,2 ML de porfirinas. Puede verse claramente cómo los bordes de las islas grandes aparecen decorados por moléculas (Figura 5.48.c-d). Nótese que las moléculas no se adsorben en la superficie de las islas grandes. La gran difusión de las moléculas hace que se muevan por las islas hasta encontrar a los escalones, fijándose en la terraza inferior. Asimismo, las moléculas individuales que no se han unido a los escalones de las islas nucleán sobre las terrazas, sin formar ninguna estructurada ordenada. Al igual que sucedía anteriormente, algunas moléculas se alinean según unas direcciones nuevas, generalmente rotaciones de 30° y 45° con respecto a los ejes del sustrato. Es probable que estas moléculas hayan nucleado sobre el hierro

embebido en la superficie, y que sea éste quien determina estas nuevas direcciones. Por otra parte, ciertas moléculas se presentan junto a clusters de altura aparente  $6\text{\AA}$ , que probablemente estén formados por Fe. En esta ocasión no se aprecia la formación de moléculas de tipo III, aunque hay que tener en cuenta que la resolución intramolecular de las imágenes es peor.



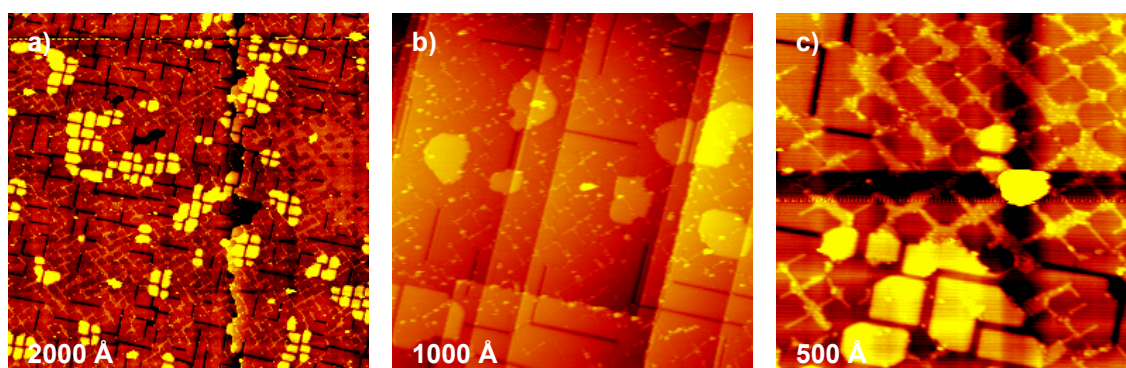
**Figura 5.48.** Imágenes STM de la superficie de Cu(001) tras la evaporación de: a) y b) 0,2 ML de Fe; c) y d) 0,2 ML de porfirinas. Parámetros túnel; a)  $I = 0,38\text{ nA}$ ,  $V = 1,25\text{ V}$ ; b)  $I = 0,33\text{ nA}$ ,  $V = 1,25\text{ V}$ ; c)  $I = -0,28\text{ nA}$ ,  $V = -3,54\text{ V}$ ; d)  $I = -0,31\text{ nA}$ ,  $V = -3,52\text{ V}$ .

En conclusión, al evaporar hierro sobre una capa de porfirinas depositadas sobre Cu(100) se observa la incorporación de Fe en la cavidad central de la porfírina, lo que abre la vía a futuras síntesis orgánicas mediante enlaces de coordinación metal-ligando.



### 5.5 Autoorganización de porfirinas en N/Cu(001).

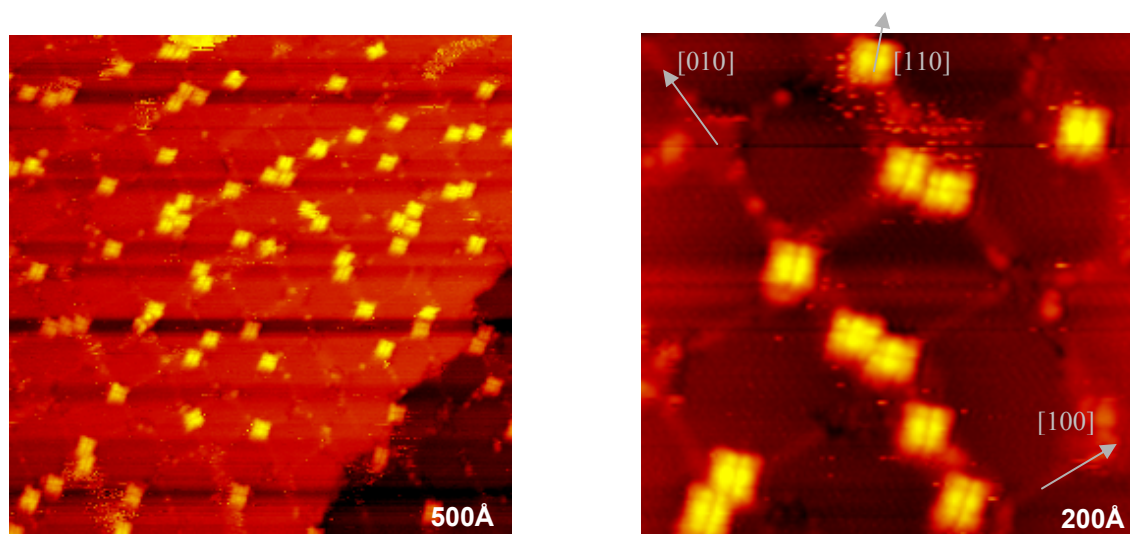
Con el objetivo de crear un patrón de porfirinas autoensamblado donde las moléculas se dispongan en una malla cuadrada, formando hilos moleculares, hemos evaporado porfirinas sobre el patrón nanoestructurado c(2x2)N/Cu(001).



**Figura 5.49.** Imágenes STM de la superficie de Cu(001) tras la evaporación de 5' de N atómico a temperatura ambiente y calentamiento posterior, durante 16', a 400°C; a)  $I = -0,69$  nA,  $V = -1,49$  V; b)  $I = -0,56$  nA,  $V = -1,75$  V; c)  $I = -0,27$  nA,  $V = -1,58$  V.

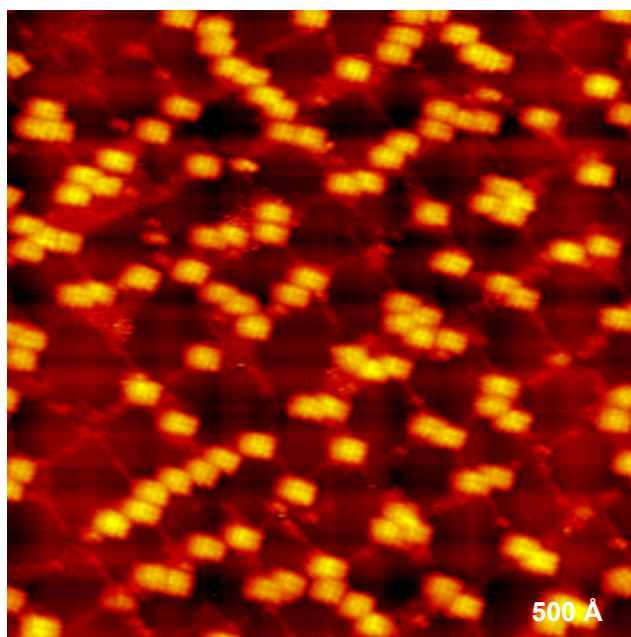
Siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo anterior, hemos nanoestructurado una superficie limpia de Cu(001), creando una malla de islas de nitrógeno separadas por líneas de cobre limpio. En la Figura 5.49 se muestra una imagen a gran escala (2000 Å) de la superficie donde se observan islas de Cu, de altura monoatómica, recubiertas con N; islas de N, aproximadamente cuadradas, con sus lados orientados según las direcciones  $\langle 100 \rangle$  del sustrato de Cu, con tamaños laterales medios de 50 Å y altura aparente de -1,5 Å; líneas oscuras orientadas según las direcciones  $\langle 110 \rangle$ , que aparecen debido a la coalescencia de las islas de N (allí donde hay un pequeño exceso de N); y zonas con la superficie del cobre expuesta.

Tras depositar 0,1 ML de porfirinas (Figura 5.50), se observa que las moléculas presentan la misma conformación de seis lóbulos que mostraban sobre la superficie limpia, pero ahora se sitúan preferencialmente en las intersecciones de las líneas de Cu, manteniendo la misma orientación con respecto al sustrato que sobre la superficie limpia. Esta preferencia del adsorbato por las intersecciones se había observado anteriormente al depositar  $\text{Fe}^{147, 246}$ ,  $\text{Co}^{142, 146}$  y  $\text{Ni}^{144}$  sobre N/Cu(001), y había sido atribuida a una disminución de la tensión superficial. Nótese que ninguna molécula se sitúa encima de las islas de nitrógeno.

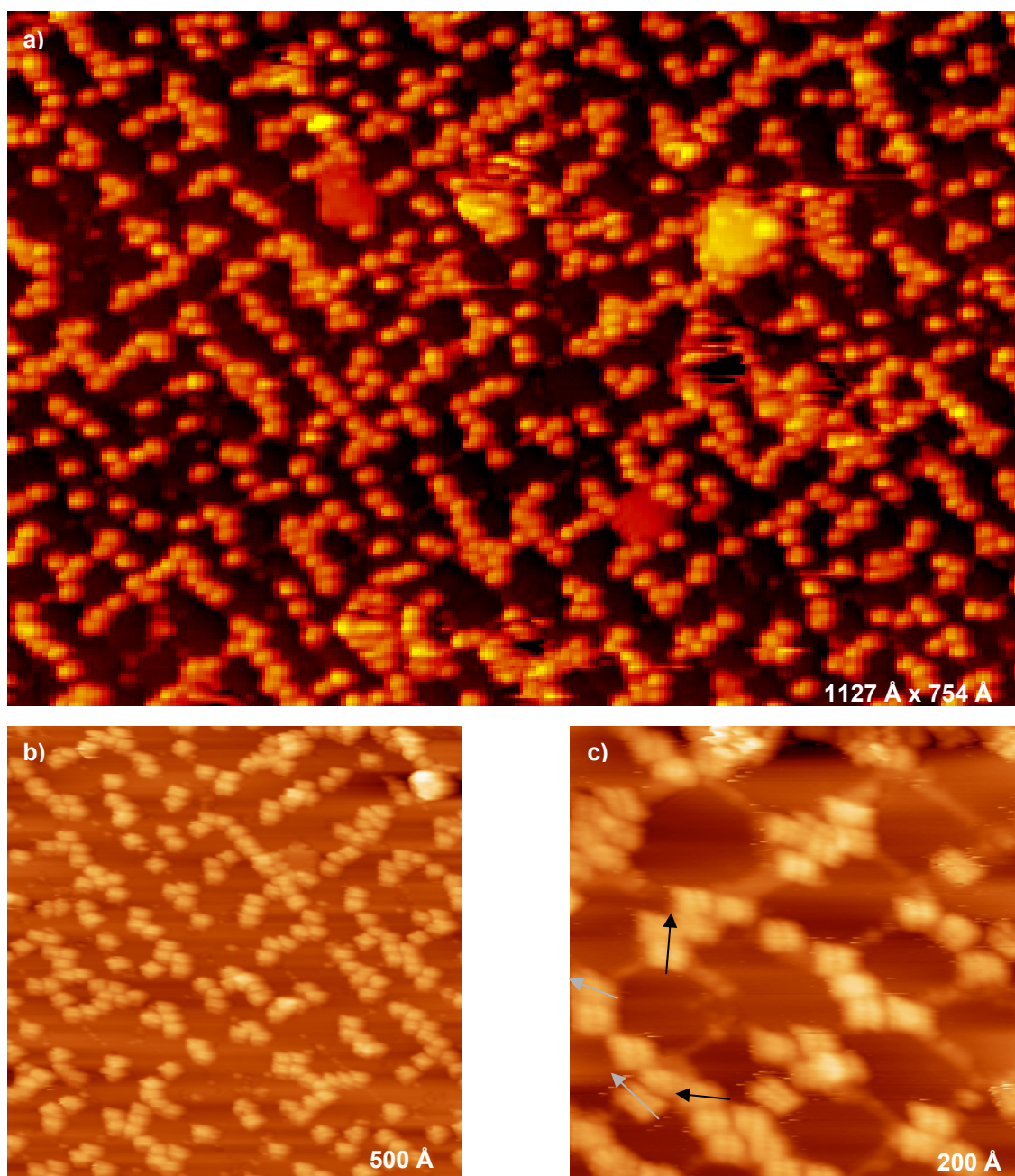


**Figura 5.50.** Imagen STM de la evaporación de 0,1 ML de porfirinas sobre la superficie de la Figura 5.49.  $I = -0,45$  nA,  $V = -2,09$  V.

Al depositar 0,2 ML de porfirinas sobre la superficie (Figura 5.51) las moléculas continúan formando clusters de 2 y 3 moléculas en las intersecciones (preferentemente), aunque algunas moléculas comienzan a nuclear en las líneas de Cu.



**Figura 5.51.** Imagen STM de 0,2 ML de porfirinas sobre la superficie de la Figura 5.49.  $I = -0,11$  nA,  $V = -2,10$  V. Se aprecia la decoración inicial de las filas de Cu.

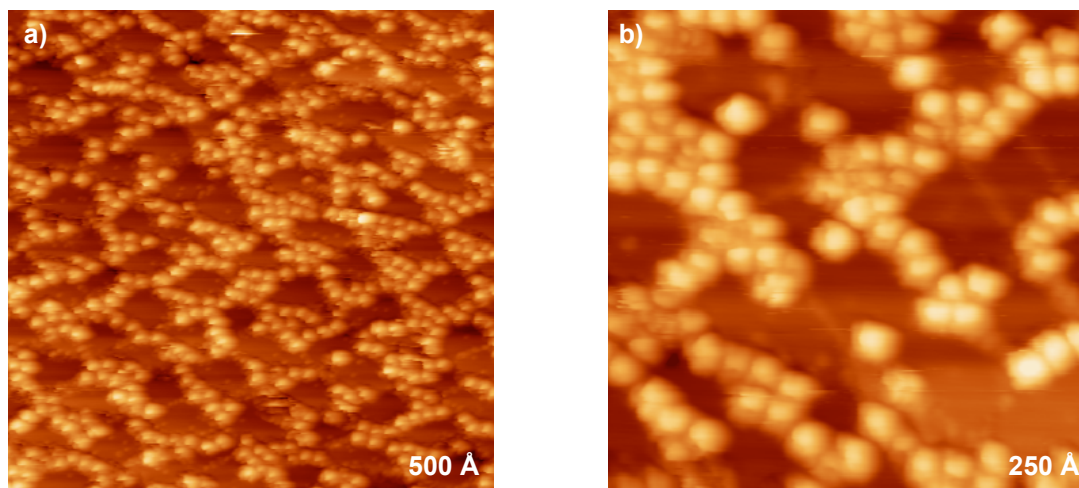


**Figura 5.52.** Imagen túnel de la evaporación de 0,4 ML de porfirinas sobre la superficie de la Figura 5.49: a)  $I = -0,12$  nA,  $V = -1,49$  V; b)  $I = -0,08$  nA,  $V = -1,49$  V; c)  $I = -0,14$  nA,  $V = -1,25$  V. Las flechas negras muestran las orientaciones mayoritarias de las moléculas ([110] y [-110]), mientras que las grises resaltan las rotaciones minoritarias que se presentan en torno a estas direcciones.

Aumentando el recubrimiento de porfirinas a 0,4 ML, las moléculas nucleadas sobre las líneas de cobre empiezan a formar hilos y mallas moleculares, decorando los bordes de las islas de nitrógeno pero sin llegar a depositarse encima de ellas (Figura 5.52). En cuanto a la orientación, se pueden distinguir moléculas orientadas tanto en la



dirección  $[110]$  como en la  $[\bar{1}10]$ , así como ligeras rotaciones tanto en las intersecciones como en las líneas de cobre. Parece ser que, mientras es posible, las moléculas prefieren cambiar su orientación antes que invadir las islas de N. Sin embargo, al evaporar 0,6 ML de moléculas (Figura 5.53), se observa que poco a poco las líneas moleculares van creciendo en grosor, ocupando las islas de N, y distorsionando la red de porfirinas.



**Figura 5.53.** Imágenes STM de la evaporación de 0,6 ML de porfirinas sobre la superficie de la Figura 5.49: a)  $I = 0,33$  nA,  $V = 2,10$  V; b)  $I = 0,32$  nA,  $V = 2,10$  V.

En definitiva, hemos sido capaces de crear una malla autoorganizada de líneas de porfirinas que, muy probablemente pueda ser empleada en diversas aplicaciones. Por un lado, las interesantes propiedades electrónicas y ópticas de la molécula, sugieren que la red mallada podría ser empleada en futuros dispositivos físicos. Por otra parte, la red mallada (tanto ordenada como desordenada) constituye una red porosa idónea para la industria química de la catálisis.

## 5.6 Conclusiones.

El presente capítulo se ha centrado en estudiar el crecimiento y autoorganización de porfirinas sobre un sustrato de cobre (001) y sobre una superficie nanoestructurada de islas de nitrógeno sobre cobre (001).

En relación a la deposición de porfirinas sobre Cu(001) limpio, para muy bajos recubrimientos, las moléculas difunden por la superficie, para acabar situándose en los escalones. Al aumentar el recubrimiento comienzan a aparecer monómeros, dímeros y

trímeros en las terrazas, que se orientan con sus ejes de simetría según las direcciones [110] y [-110] del sustrato. Las moléculas se observan como estructuras con simetría rectangular, formadas por seis lóbulos, distribuidas en dos líneas paralelas de tres lóbulos, separadas por una depresión central.

La simulación de la configuración de la porfirina en fase gas por medio de los métodos MM+ del software integrado Hyperchem 7, muestra una conformación con los fenilos rotados  $61^\circ$  (con respecto al plano). Debido a esta rotación, cuatro metilos (uno por fenilo) sobresalen del plano del núcleo de la porfirina ( $2,3 \text{ \AA}$ ) formando una red rectangular ( $5,0 \text{ \AA} \times 8,4 \text{ \AA}$ ) y otros cuatro metilos (uno por fenilo) aparecen formando también una red rectangular  $2,3 \text{ \AA}$  por debajo del núcleo de la porfirina. Al superponer la simulación sobre las imágenes del monómero existe un buen acuerdo. Sin embargo, dado que la molécula se orienta según las direcciones de alta simetría de la superficie, partiendo de la configuración en fase gas se ha repetido la simulación forzando a las patas de la molécula (metilos inferiores) a encajar en posiciones equivalentes de la superficie de Cu(001). La nueva configuración presenta una energía sólo superior en  $1,5 \text{ Kcal/mol}$  a la fase gas y una conformación muy similar, tan sólo con ligeras variaciones en las dimensiones del rectángulo que forman los metilos superiores (ahora  $5,5 \text{ \AA} \times 8,1 \text{ \AA}$ ) y en la rotación de los fenilos (esta vez de  $67^\circ$ ). Al superponer esta nueva configuración sobre las imágenes túnel se logra un acuerdo similar a la fase gas.

Partiendo de esta conformación molecular se ha estudiado la formación de un dímero de porfirinas debido a las fuerzas intermoleculares, pero suponiendo que la interacción de las moléculas con el sustrato fuerza a que las patas de las moléculas ocupen posiciones equivalentes del Cu(001), restringiendo las posibles distancias relativas entre las dos moléculas. Los resultados obtenidos dan una distancia intercentros de  $2 d$  en la dirección [110] por  $6 d$  en la dirección [-110] (donde  $d$  es la distancia a primeros vecinos de los átomos de la superficie de Cu(001)).

Aumentando el recubrimiento se obtienen dominios ordenados de porfirina, distinguiéndose cuatro tipos de dominios de red casi cuadrada ( $\sim 16,4 \text{ \AA}$ ), donde de nuevo las moléculas se encuentran en registro con el sustrato. Geométricamente los dominios forman un ángulo con respecto a la dirección [110] del sustrato de  $18,7^\circ$  ó  $71,4^\circ$ . En su interior las moléculas presentan la orientación [110] ó [-110], resultando por tanto un total de cuatro dominios geométricos (dos orientaciones x dos tipos de ángulos). Los

dos dominios de una orientación determinada son quirales, presentando la superficie, en general, un aspecto racémico.

Una vez caracterizado el crecimiento de la porfirina sobre Cu(001) se ha intentado adsorber Fe en el interior del núcleo porfirínico. Para ello se ha cubierto una superficie de Cu(001) con una monocapa de porfirinas y se ha evaporado Fe, observándose la aparición de una nueva conformación molecular que identificamos como la síntesis de la Fe-TMP. Al aumentar el recubrimiento de hierro se forman islas (de lo que creemos pueden ser átomos de Cu), que se ven rodeadas por porfirinas.

Por último, hemos depositado porfirinas sobre una superficie nanoestructurada de islas de N sobre Cu(001). A muy bajos recubrimientos las moléculas se sitúan en las intersecciones de las líneas de cobre. Aumentando el recubrimiento comienzan a aparecer líneas de moléculas que siguen el patrón del sustrato limpio, obteniéndose finalmente una malla cuasiperfecta de líneas de moléculas.

En conclusión, en el presente capítulo hemos caracterizado el crecimiento de porfirinas inicialmente sobre un sustrato de Cu, observando cómo se formaban patrones nanoestructurados autoorganizados mediante las interacciones van der Waals y molécula-sustrato. Finalmente hemos avanzado un paso más, imponiendo un determinado patrón de partida, sobre el que hemos conseguido crecer una malla de porfirinas. Las interesantes propiedades tanto biológicas como electrónicas y ópticas de las porfirinas hacen de nuestro estudio un punto de partida desde donde quizá diseñar en un futuro cercano nuevos dispositivos.

## 6 RESUMEN.

---

Esta tesis aborda el crecimiento de estructuras nanométricas de materiales en UHV, mostrando que bajo ciertas condiciones de crecimiento se obtienen patrones autoorganizados. Los resultados obtenidos contribuirán al desarrollo de los futuros dispositivos electrónicos, magnéticos y ópticos, donde la reducción de la dimensionalidad y la creación de patrones autoorganizados va a jugar un papel clave:

- En el capítulo tres se caracteriza el crecimiento de un material inorgánico,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N sobre Cu(001), mostrando que las películas delgadas obtenidas son epitaxiales, monocristalinas y con muy poca rugosidad. La superficie del material presenta dos terminaciones superficiales: la  $c(2 \times 2)$  y la reconstrucción  $p4gm(2 \times 2)$ . Se propone un mecanismo responsable de la reconstrucción nuevo y basado en la acción del nitrógeno, que se incorpora en la segunda capa del material, desacoplando la superficie, que entonces, debido a que es magnética, reconstruye formando cadenas de dímeros de Fe mutuamente perpendiculares, con el fin de reducir la densidad de estados muy cerca del nivel de Fermi.

Para tasas de deposición muy lentas de Fe, la superficie se autoorganiza en un patrón de islas cuadradas, con orden a largo alcance, de profundidad (3-4 ML) y tamaño 100 Å, con el fin de minimizar las tensiones debidas al estrés superficial. Este patrón podría ser usado como sustrato de almacenamiento magnético, lográndose unas densidades de 3,3 Tb/in<sup>2</sup>.

Por otra parte, se ha caracterizado magnéticamente el material mediante magnetometría vectorial Kerr, obteniendo una inversión de la imanación no acorde con la estructura cristalina cúbica del material. Aparecen dos ejes fáciles no ortogonales y una inversión de la magnetización no simétrica alrededor de los dos ejes fáciles y de los dos ejes difíciles. Los resultados experimentales se justifican a partir de un modelo de Stöner-Wolfhart de rotación coherente donde se añade un término biaxial y otro uniaxial orientado a lo largo de un eje difícil. El origen de esta anisotropía uniaxial parece deberse a la creación de escalones durante el enfriamiento de la película de nitruro de hierro tras el crecimiento.

- En el capítulo cuatro se estudia la adsorción de nitrógeno atómico y el crecimiento de nitruros de cobre en Cu(001).

Al exponer la superficie de cobre a temperatura ambiente al flujo de átomos de nitrógeno, algunos de ellos se implantan en la superficie, con un nivel de saturación de 0,5 ML. Morfológicamente, la llegada de átomos de nitrógeno sobre la superficie de Cu(001) a temperatura ambiente se traduce en las etapas iniciales en una superficie plana, con muy poca rugosidad media. Al aumentar el recubrimiento, la superficie evoluciona formando granos de tamaño variable (5-40Å). Un incremento en la temperatura del sustrato (150°C) durante la deposición de átomos de nitrógeno aumenta la adsorción inicial de éstos en la superficie, sin cambiar el nivel de saturación. La superficie presenta en las etapas iniciales un crecimiento curioso en forma de terrazas inclinadas, probablemente debido a dislocaciones para minimizar tensiones superficiales. Por otra parte, la codeposición de Cu y de N sobre Cu(001) a 150°C aumenta considerablemente la adsorción de N desde el comienzo, especialmente a 150°C, formando películas delgadas de Cu<sub>3</sub>N que, aunque granulares, presentan una fuerte textura en la dirección (001)..

Por último en relación al sistema Cu-N, se han centrado los esfuerzos en calentar hasta 350°C las superficies de Cu, tras depositar nitrógeno en ellas. Se ha conseguido reproducir el patrón nanoestructurado de islas de N sobre Cu descrito en la literatura, empleando un método nuevo de evaporación de nitrógeno basado en nuestra fuente de plasma de radiofrecuencia.

- El capítulo cinco se centra en el estudio de la interacción molécula-sustrato y molécula-molécula durante el crecimiento de porfirinas sobre Cu(001). Para muy bajos recubrimientos las porfirinas aparecen solas y orientadas según las direcciones [110] y [-110] del sustrato. Al aumentar el recubrimiento se forman dímeros y trímeros. Finalmente para deposiciones cercanas a la monocapa, se obtienen dominios de red cuadrada, distinguiéndose cuatro tipos: dos dominios quirales con las moléculas orientadas según la dirección [110] y otros dos dominios, también quirales entre sí, con las moléculas orientadas según la dirección [-110]. La interacción molécula-sustrato determina que las moléculas adapten una conformación para fijar sus patas en posiciones equivalentes del Cu(001) según una estructura 2x3, restringiendo al mismo tiempo las distancias relativas entre moléculas, para formar una red conmensurada con la superficie de cobre.

Por otra parte, se ha logrado sintetizar en UHV una porfirina de Fe (Fe-TMP) evaporando Fe sobre una superficie de Cu(001) cubierta por porfirinas libres (sin Fe en

su interior), lo que abre las puertas con un nuevo ejemplo al complejo mundo de la síntesis orgánica mediante enlaces metal-ligando.

Finalmente, al evaporar porfirinas sobre el nanopatrón  $c(2 \times 2)N/Cu(001)$ , se observa que, para bajos recubrimientos, las moléculas se sitúan en las líneas de Cu, dando lugar para recubrimientos mayores a una malla autoorganizada de líneas de moléculas, susceptible de ser utilizada en futuros dispositivos ópticos y electrónicos, debido a las propiedades cromáticas y electrónicas propias del grupo de las porfirinas.





## 7 ANEXO I. Grupos funcionales orgánicos.

A continuación se muestra, a modo de recordatorio, una representación gráfica de los principales grupos orgánicos<sup>247</sup> que se utilizan en el estudio de las porfirinas.

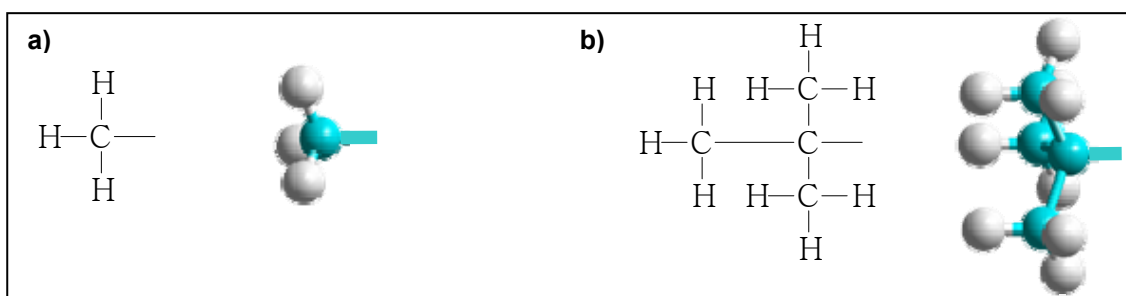
### Alcanos.

Los alcanos son un grupo funcional que sólo contienen carbono e hidrógeno, enlaces C-C y C-H, presentando el número máximo de hidrógenos por átomo de carbono. Tienen como fórmula general  $C_nH_{2n+2}$ , donde n es un número entero. Los primeros cuatro tienen nombres específicos (metano, etano, propano, butano), mientras que los que siguen sólo se denominan con la raíz latina de la cantidad de carbonos (penta, hexa, etc) y la terminación -ano. Cuando se presentan como radicales, se cambia la terminación -ano por -ilo.

#### *Radicales alcanos*

Compuesto	Fórmula química	Fórmula lineal
Metil	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
Etil	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
Propil	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
Butil	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>

Los carbonos presentan hibridación  $sp^3$ , lo que se traduce en distintas configuraciones geométricas espaciales (fuera del plano) en función de la cadena. La Figura 6.1 muestra el esquema gráfico y la distribución espacial de los radicales metil y terbutil (distribución particular del radical butil) empleados en el capítulo 5.



**Figura 7.1.** Representación esquemática y tridimensional de: a) un radical metil; b) un radical terbutil. En azul se representa el átomo de carbono y en blanco los átomos de hidrógeno.

### Fenilo

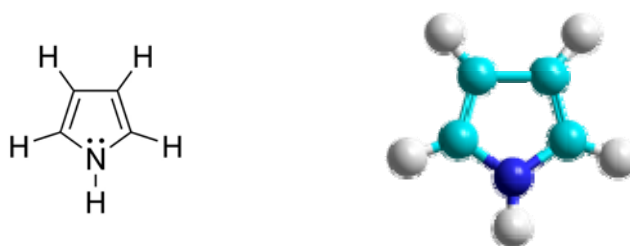
El fenilo es un grupo funcional con la fórmula  $C_6H_5$  donde los seis átomos de carbono se disponen formando una estructura en anillo cíclica (grupo arilo). (Es como un benceno al que le falta un H) Es un grupo aromático y altamente estable. Geométricamente adopta una disposición plana (Figura 6.2).



**Figura 7.2.** Representación esquemática y tridimensional de un fenilo.

### Pirrol

El pirrol es un compuesto químico orgánico con la fórmula  $C_4H_5N$ , donde los átomos de carbono y el átomo de nitrógeno forman un anillo aromático. Geométricamente adopta una disposición plana, tal y como muestra la Figura 6.3.



**Figura 7.3.** Representación esquemática y tridimensional de un radical pirrol. En azul oscuro se muestra el átomo de nitrógeno.

Forma parte de compuestos aromáticos más grandes fundamentales en la biología, tales como la porfirina de Fe (base de la hemoglobina), la clorofila (integrante de la clorofila) y la bacterioclorina.

## 8 BIBLIOGRAFIA.

---

- <sup>1</sup> C. Sagan, *COSMOS* (Planeta, 2004).
- <sup>2</sup> R. P. Feynman, Caltech's Engineering and Science **February** (1960).
- <sup>3</sup> R. P. Feynman, <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html> (1960).
- <sup>4</sup> J. Barth, G. Costantini, and K. Kern, *Nature* **437**, 671 (2005).
- <sup>5</sup> O. Fruchart, M. Klaua, J. Barthel, and J. Kirschner, *Physical Review Letters*. **83**, 2769 (1999).
- <sup>6</sup> C. Teichert, *Physical Reports* **365**, 365 (2002).
- <sup>7</sup> J. Barth, J. Weckesser, C. Cai, P. Günter, L. Bürgi, O. Jeandupeux, and K. Kern, *Angewandte Chemie International* **7**, 39 (2000).
- <sup>8</sup> M. Lingenfelder, *Chemical European Journal* **10**, 1913 (2004).
- <sup>9</sup> S. Stepanow, *Nature Materials* **3**, 229 (2004).
- <sup>10</sup> M. Jullière, *Physics Letters A* **54**, 225 (1975).
- <sup>11</sup> J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, *Physical Review Letters* **74**, 3273 (1995).
- <sup>12</sup> T. Miyakazi and N. Tezuka, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **139**, L231 (1995).
- <sup>13</sup> J. S. Moodera, J. Nassar, and G. Mathon, *Annu. Rev. Mater. Sci* **29**, 381 (1999).
- <sup>14</sup> D. Wang, C. Nordman, J. M. Daughton, Z. Qian, and J. Fink, *IEEE Transactions on Magnetism* **40**, 2269 (2004).
- <sup>15</sup> W. H. Butler, *Physical Review B* **63**, 092402 (2001).
- <sup>16</sup> J. Mathon and A. Umerski, *Physical Review B* **63**, 220403 (2001).
- <sup>17</sup> S. Yuasa, A. Fukushima, T. Nagahama, Y. Suzuki, and K. Ando, *Nature Materials* **3**, 868 (2004).
- <sup>18</sup> S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Lee, R. Saaki, T. Meguro, F. Matsukura, and H. Ohno, *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, L1442 (2005).
- <sup>19</sup> S. Y. Grachev, D. M. Borsa, and D. O. Boerma, *Surface Science* **516**, 159 (2002).

- 20 J. M. Gallego, S. Y. Grachev, M. C. G. P. Jr., F. Sacharowitz, D. Ecija, R. Miranda, and D. O. Boerma, *Physical Review B* **69**, 121404 (2004).
- 21 J. M. Gallego, S. Y. Grachev, D. M. Borsa, D. O. Boerma, D. Ecija, and R. Miranda, *Physical Review B* **70**, 115417 (2004).
- 22 K. M. Kadish, K. M. Smith, and R. Guilard, *The Porphyrin Handbook* (Academic Press, San Diego, CA, 2003).
- 23 H. Imahori, K. Tamaki, D. M. Guldi, C. Luo, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Sakata, and S. Fukuzumi, *Journal of the American Chemical Society* **123**, 2607 (2001).
- 24 D. M. Guldi, *Chemical Society Reviews* **1**, 22 (2002).
- 25 H. Imahori and Y. Sakata, *Advanced Materials* **9**, 537 (2004).
- 26 B. A. Gregg, M. A. Fox, and A. J. Bard, *Journal of Physical Chemistry* **94**, 1586 (1989).
- 27 M. Graztel and P. Liska, *Estados Unidos de América*, 1990), Vol. 4927721.
- 28 X. L. Guo, Z. C. Dong, A. S. Trifonov, K. Miki, S. Mashiko, and T. Okamoto, *Nanotechnology* **15**, S402 (2004).
- 29 D. E. Fenton, *Biocoordination Chemistry* (Oxford Science Publications, Oxford, 1997).
- 30 L. Stryer, *Biochemistry* (W.H. Freeman, New York, 1997).
- 31 M. F. Perutz, *Annual Review of Biochemistry* **48**, 327 (1979).
- 32 F. Moresco, G. Meyer, K. Rieder, J. Ping, H. Tang, and C. Joachim, *Surface Science* **499**, 102 (2002).
- 33 M. Furukawa, H. Tanaka, and T. Kawai, *Journal of Chemical Physics* **115**, 3419 (2001).
- 34 M. Schunack, T. R. Linderroth, F. Rosei, and F. Besenbacher, *Physical Review Letters* **88**, 156102 (2002).
- 35 R. Otero, F. Hümmelink, F. Sato, S. B. Legoas, P. Thstrup, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, D. S. Galvão, and F. Besenbacher, *Nature Materials* **3**, 779 (2004).
- 36 W. Auwärter, A. Weber-Bargioni, A. Riemann, and A. Schiffrin, *The Journal of Chemical Physics* **124**, 194708 (2006).
- 37 T. Jung, R. Schlittler, and J. Gimzewski, *Nature* **386**, 696 (1997).
- 38 S. Yoshimoto, N. Higa, and K. Itaya, *Journal of the American Chemical Society* **126**, 8540 (2004).

- 39 A. L. Vázquez\_de\_Parga, Caracterización estructural del crecimiento de siliciuros de hierro sobre Si(111) con microscopía de efecto túnel, Universidad Autónoma de Madrid (1991)
- 40 H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials* (Springer, 1998).
- 41 A. V. Mijiritskii and D. O. Boerma, *Physical Review B* **64**, 64 (2001).
- 42 G. C. Caledonia, R. H. Krech, B. D. Green, and A. N. Pirrl, E.E.U.U., 1990), Vol. 4894511.
- 43 S. Grachev, D. M. Borsa, S. Vongtragool, and D. O. Boerma, *Surface Science* **482**, 802 (2000).
- 44 S. Y. Grachev, Manipulation and control of the growth of magnetic iron nitride films, Groningen (2004)
- 45 M. P. Seah and W. A. Dench, *Surface Interface Anal* **1**, 2 (1979).
- 46 L. J. Clarke, *Surface Cristallography: an Introduction to Low Energy Electron Diffraction* (John Wiley & Sons, 1985).
- 47 C. Argile and G. E. Rhead, *Surface Science Reports* **10**, 277 (1989).
- 48 G. Binnig and H. Roher, *Review of Modern Physics* **71**, 5324 (1999).
- 49 R. Otero, F. Rosei, and F. Besenbacher, *Annual Review of Physical Chemistry* **57**, 497 (2006).
- 50 C. Tannoudji, *Quantum Mechanics* (Wiley Interscience, 1977).
- 51 R. P. Feynman and R. Leighton, *Física Volumen 3: Mecánica Cuántica*. (Alhambra Mexicana, 2000).
- 52 C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Spectroscopy* (Oxford University Press, 1993).
- 53 J. Tersoff and D. R. Hamman, *Physical Review Letters* **50**, 1998 (1983).
- 54 J. Bardeen, *Physical Review Letters* **6**, 57 (1960).
- 55 C. Wang and C. Bai, *Single molecule chemistry and physics* (Springer, Berlin, 2006).
- 56 J. K. Spong, H. A. Mizes, L. J. LaComb, M. M. D. Jr, J. E. Frommer, and J. S. Foster, *Nature* **228**, 137 (1989).
- 57 S. M. Lindsay, O. F. Sankey, L. Li, C. Herbst, and A. Rupprecht, *Journal of Physical Chemistry* **94**, 4655 (1990).
- 58 M. Azbel, *Physical Review B* **28**, 4106 (1983).
-

- 59 D. P. E. Smith, J. K. Hörber, G. Binnig, and H. Nejo, Nature **344**, 641 (1990).
  - 60 H. S. Lee, S. Iyengar, and I. H. Musselman, Langmuir **14**, 7475 (1998).
  - 61 S. Chiang, Chemical Reviews **97**, 1015 (1997).
  - 62 P. Sautet, Chemical Reviews **97**, 1097 (1997).
  - 63 D. M. M. Ramos and M. M. D. J. P. C. M. 27. Ramos, 5, 2843-2848., Journal of Physics: Condensed Matter **5**, 2843 (1993).
  - 64 Z. Nawaz, T. R. I. Cataldi, R. Somekh, and J. B. Pethica, Surface Science **265**, 139 (1992).
  - 65 P. Sautet and M. L. Bocquet, Physical Review B **53**, 4910 (1996).
  - 66 G. Meyer, B. Neu, and K. H. Rieder, Chemical Physics Letters **240**, 379 (1995).
  - 67 F. Moresco, C. Joachim, and K. H. Rieder, Surface and Interface Analysis **36**, 109 (2004).
  - 68 D. M. Zeglinski, D. F. Ogletree, J. T. P. Beebe, R. Q. Hwang, G. A. Somorjai, and M. B. Salmeron, Review of Scientific Instruments **61**, 3769 (1990).
  - 69 J. W. Lyding, S. Skala, R. Brockenbrough, J. S. Hubacek, and G. Gammie, Journal of Microscopy **152**, 371 (1988).
  - 70 C. Renner, P. Niedermann, A. D. Kent, and O. Fisher, Journal of Vacuum Science and Technology **A8**, 330 (1990).
  - 71 D. O. Boerma, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **50**, 77 (1990).
  - 72 S. Y. Grachev, J. M. Gallego, D. Eciija, D.O.Boerma, R.Gonzalez-Arrabal, and R.Miranda, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **219-220**, 593 (2004).
  - 73 J. Kerr, Phil. Mag. **3**, 339 (1877).
  - 74 H. R. Hulme, Proceedings of the Royal Society **A135**, 237 (1932).
  - 75 S. D. Bader, Superlattices and Microstructures **1**, 543 (1985).
  - 76 Z. Q. Qiu and S. D. Bader, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **200**, 664 (1999).
  - 77 N. S. Machín, Diseño del software de control de un sistema de magnetometría Kerr, Universidad Politécnica de Madrid (2006)
  - 78 J. Camarero, J. Sort, A. Hoffmann, J. M. García-Martín, B. Dieny, R. Miranda, and J. Nogués, Physical Review Letters **95**, 057204 (2005).
-

- 79 H. Ibach and H. Lüth, *Solid State Physics* (Springer-Verlag, 1993).
- 80 R. G. Musket, W. McLean, C. A. Colmenares, D. M. Makowiecki, and W. J. Siekhaus, *Applied Surface Science* **10**, 143 (1982).
- 81 J. M. Soler, E. Artachao, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Orderjon, and D. Sanchez-Portal, *Journal of Physics: Condensed Matter* **79**, 994 (2002).
- 82 W. Kohn and L.J.Sham, *Physical Review Letters* **140**, A1133 (1965).
- 83 J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **77**, 3865 (1996).
- 84 N. Troullier and J. L. Martins, *Physical Review B* **43**, 1993 (1991).
- 85 L. Kleinman and D. M. Bylander, *Physical Review Letters* **48**, 1425 (1982).
- 86 N. L. Allinger, *Molecular Mechanics ACS Monograph* **177** (1982).
- 87 N. L. Allinger, *Journal of the American Chemical Society* **99**, 8127 (1977).
- 88 Hypercube, *HyperChem Release 7 for Windows. Tools for molecular modeling*, (2002).
- 89 R. Hoffmann, *Journal of Chemical Physics* **39**, 1397 (1963).
- 90 M. B. Bever, *Encyclopedia of Materials Science and Engineering* (PergamonPress, U.K, 1986).
- 91 J. M. D. Coey and P. A. I. Smith, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200**, 405 (1999).
- 92 O. Kohmoto, *IEEE Transactions on Magnetism* **27**, 3640 (1991).
- 93 D. M. Borsa, S. Grachev, J. W. J. Kerssemakers, and D. O. Boerma, *Applied Physics* **79**, 994 (2001).
- 94 K. H. Jack, *Proceedings of the Royal Society A* **208**, 216 (1951).
- 95 E. H. Voorthuysen, N. G. Chechenin, and D. O. Boerma, *Metallurgical and Materials Transactions A* **33**, 2593 (2002).
- 96 B. C. Frazer, *Physical Review B* **112**, 751 (1958).
- 97 C. Sánchez-Hanke, R. González-Arrabal, J. E. Prieto, E. Andrzejewska, N. Gordillo, and D. O. Boerma, *Journal of Applied Physics* **999**, 08B709 (2006).
- 98 N. Memmel and T. Detzel, *Physical Review B* **49**, 5599 (1994).
- 99 N. Memmel and T. Detzel, *Surface Science* **307-309**, 490 (1994).
- 100 J. Shen, J. Giergiel, A. K. Schmid, and J. Kirchner, *Surface Science* **328**, 32 (1995).
-



- <sup>101</sup> A. Christensen, A. V. Ruban, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, H. L. Skriver, J. K. Norskov, and F. Besenbacher, *Physical Review B* **56**, 5822 (1997).
- <sup>102</sup> R. N. Lee and H. E. Farnsworth, *Surface Science* **3**, 461 (1965).
- <sup>103</sup> G. G. Tibbetts, J. M. Burkstrand, and J. C. Tracy, *Physical Review B* **15**, 3562 (1977).
- <sup>104</sup> F. M. Leibsle, C. F. J. Flipse, and A. W. Robinson, *Physical Review B* **47**, 15865 (1993).
- <sup>105</sup> I. Chorkendorff and P. B. Rasmussen, *Surface Science* **248**, 35 (1991).
- <sup>106</sup> M. O. Pedersen, L. Osterlund, J. J. Mortensen, M. Mavrikakis, L. B. Hnsen, I. Stensgaard, E. Lagsgaard, J. K. Norskov, and F. Besenbacher, *Physical Review Letters* **84**, 4898 (2000).
- <sup>107</sup> P. Sautet, *Surface Science*, 406 (1997).
- <sup>108</sup> I. S. Tilinin, M. K. Rose, J. C. Dunphy, M. Salmeron, and M. A. VanHove, *Surface Science* **418**, 511 (1998).
- <sup>109</sup> G. Ehrlich, *Journal of Chemical Physics* **44**, 1050 (1966).
- <sup>110</sup> R. C. Baetzold and G. A. Somorjai, *Journal of Catalyst* **45**, 94 (1976).
- <sup>111</sup> T. Zambelli, J. Trost, J. Wintterlin, and G. Erl, *Physical Review Letters* **76**, 795 (1996).
- <sup>112</sup> J. M. Gallego and R. Miranda, *Physical Review B* **64**, 085426 (2001).
- <sup>113</sup> M. Giesen, F. Schmitz, and H. Ibach, *Surface Science* **336**, 269 (1995).
- <sup>114</sup> A. Brodde and H. Neddermeyer, *Surface Science* **287/288**, 988 (1993).
- <sup>115</sup> S. L. Chang, J. M. Wen, P. A. Thiel, S. Günther, J. A. Meyer, and R. J. Behm, *Physical Review B* **53**, 13747 (1996).
- <sup>116</sup> G. Gilarowski and H. Niehus, *Surface Science* **436**, 107 (1999).
- <sup>117</sup> J. Lindner, P. Pouloupoulos, F. Wilhelm, M. Farle, and K. Baberschke, *Physical Review B* **62**, 10431 (2000).
- <sup>118</sup> F. Dulot, B. Kierren, and D. Malterre, *Surface Science* **494**, 229 (2001).
- <sup>119</sup> K. E. Johnson, D. D. Chambliss, R. J. Wilson, and S. Chiang, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **11**, 1654 (1993).
- <sup>120</sup> H. Röder, F. Schuster, H. Brune, and K. Kern, *Physical Review Letters* **91**, 2086 (1993).

- 121 P. Nouvertné, U. May, M. Bamming, A. Rampe, U. Korte, G. Güntherodt, R. Pentcheva, and M. Scheffler, *Physical Review B* **60**, 14382 (1993).
  - 122 D. Borsa, Nitride-Based Insulating and Magnetic Thin Films and Multilayers, University of Groningen (2004)
  - 123 D. M. Borsa, S. Grachev, C. Presura, and D. O. Boerma, *Applied Physics Letters* **80**, 1823 (2002).
  - 124 S. Titmuss, A. Wander, and D. A. King, *Chemical Review* **96**, 1291 (1996).
  - 125 R. Matzdorf, Z. Fang, J. Zhang, T. Kimura, Y. Tokura, K. Terakura, and E. W. Plummer, *Science* **289**, 746 (2000).
  - 126 A. Zangwill, *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, 1988).
  - 127 J. H. Onuferko, D. P. Woodruff, and B. W. Holland, *Surface Science* **87**, 357 (1979).
  - 128 C. Klink, L. Olesen, and F. Besenbacher, *Physical Review Letters* **71**, 4350 (1993).
  - 129 A. Baraldi, J. Cerda, J. A. Martin-Gago, G. Comelli, S. Lizzit, G. Paolucci, and R. Rosei, *Physical Review Letters* **82**, 4874 (1999).
  - 130 H. Onishi, T. Aruga, and Y. Iwasawa, *Surface Science* **283**, 213 (1993).
  - 131 A. Biedermann, R. Tshceliessnig, M. Schmid, and P. Varga, *Applied Physics A* **78**, 807 (2004).
  - 132 J. Thomassen, F. May, B. Feldmann, M. Wuttig, and H. Ibach, *Physical Review Letters* **69**, 3831 (1992).
  - 133 L. Wenzel, D. Arvanitis, W. Daum, H. H. Rotermund, J. Stöhr, K. Baberschke, and H. Ibach, *Physical Review B* **36**, 7689 (1987).
  - 134 J. E. Muller, M. Wuttig, and H. Ibach, *Physical Review Letters* **56**, 1583 (1986).
  - 135 D. Spisak and J. Hafner, *Physical Review B* **67**, 235403 (2003).
  - 136 M. H. Langelaar, M. Breeman, A. V. Mijiritskii, and D. O. Boerma, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **132**, 231 (1997).
  - 137 C. A. Ross, S. Haratani, F. J. Castao, Y. Hao, M. Hwang, M. Shima, J. Y. Cheng, B. Vögeli, M. Farhoud, M. Walsh, and H. I. Smith, *Applied Physics* **91**, 6848 (2002).
  - 138 J. de la Figuera, M. A. Huerta-Garnica, J. E. Prieto, C. Ocal, and R. Miranda, *Applied Physics* **66**, 1006 (1995).
  - 139 J. Shen, R. Skormski, M. Klaua, H. Jenniches, S. S. Manoharan, and J. Kirschner, *Physical Review B* **56**, 2340 (1997).
-

- 140 D. D. Chambliss, R. J. Wilson, and S. Chiang, Physical Review Letters **66**, 1721 (1991).
- 141 B. Voigtlander, G. Meyer, and N. M. Amer, Physical Review B **44**, 10354 (1991).
- 142 S. L. Silva, C. R. Jenkins, S. M. York, and F. M. Leibsle, Applied Physics Letters **76**, 1128 (2000).
- 143 T. M. Parker, L. K. Wilson, N. G. Condon, and F. M. Leibsle, Physical Review B **56** (1997).
- 144 Y. Matsumoto and K. Tanaka, Japanese Journal of Applied Physics Part 2 **37**, L154 (1998).
- 145 S. D'Adatoo, C. Binns, and P. Finetti, Surface Science **442**, 74 (1999).
- 146 K. Mukai, Y. Matsumoto, K. Tanaka, and F. Komori, Surface Science **450**, 44 (2000).
- 147 S. Ohno, K. Nakatsuji, and F. Komori, Surface Science **493**, 539 (2001).
- 148 S. Ohno, K. Nakatsuji, and F. Komori, Surface Science **523**, 189 (2003).
- 149 J. Shen, C. V. Mohan, P. Ohresser, M. Klaua, and J. Kirschner, Physical Review B **57**, 13674 (1998).
- 150 C. Cohen, H. Ellmer, J. M. Guigner, A. L'Hoir, G. Prvot, D. Schmaus, and M. Sotto, Surface Science **490**, 336 (2001).
- 151 H. Ibach, Surface Science Reports **29**, 193 (1997).
- 152 J. L. Costa-Krämer, D. M. Borsa, J. M. García-Martín, M. S. Martín-González, D. O. Boerma, and F. Briones, Physical Review B **69**, 144402 (2004).
- 153 D. Weller, J. Stöhr, R. Nakajima, A. Carl, M. G. Samant, C. Chappert, R. Megy, P. Beauvilain, P. Veillet, and G. A. Held, Physical Review Letters **975**, 3752 (1995).
- 154 R. K. Kawakami, E. J. Escorcia-Aparicio, and Z. Q. Qiu, Physical Review Letters **77**, 2570 (1996).
- 155 Y. B. Xu, D. J. Freeland, M. Tselepi, and J. A. C. Bland, Physical Review B **62**, 1167 (2000).
- 156 P. Thomas, N. Berovic, P. Laitenberger, R. Palmer, N. Bampos, and J. Sanders, Chemical Physics Letters **294**, 229 (1998).
- 157 Y. Zhai, L. Shi, W. Zhang, Y. X. Xu, M. Lu, H. R. Zhai, W. X. Tang, X. F. Jin, Y. B. Xu, and J. A. C. Bland, Journal of Applied Physics **93**, 7622 (2003).

- 
- <sup>158</sup> R. Zuberek, K. Fronc, W. Paszkowicz, and H. Szymczak, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **283**, 28 (2004).
- <sup>159</sup> U. Welp, V. K. Vlasko-Vlasov, X. Liu, J. K. Furdyna, and T. Wojtowicz, *Physical Review Letters* **90**, 167206 (2003).
- <sup>160</sup> K. Y. Wang, M. Sawicki, K. W. Edmonds, R. P. Campion, S. Maat, C. T. Foxon, B. L. Gallagher, and T. Dietl, *Physical Review Letters* **95**, 217204 (2005).
- <sup>161</sup> C. Bihler, H. Huebl, M. S. Brandt, S. T. B. Goennenwein, M. Reinwald, U. Wurstbauer, M. Dpe, D. Weiss, and W. Wegscheider, *Applied Physics Letters* **89**, 12507 (2006).
- <sup>162</sup> M. Mathews, F. M. Postma, J. C. Lodder, R. Jansen, G. Rijnders, and D. H. A. Blanka, *Applied Physics Letters* **87**, 242507 (2005).
- <sup>163</sup> S. v. Dijken, G. D. Santo, and B. Poelsema, *Physical Review B* **63**, 104431 (2001).
- <sup>164</sup> F. Bisio, R. Moroni, F. B. d. Mongeot, M. Canepa, and L. Mattera, *Physical Review Letters* **96**, 57204 (2006).
- <sup>165</sup> E. Lehrer, *Z. Elektrochemie* **36**, 382 (1930).
- <sup>166</sup> E. Gu, J. A. Bland, C. Daboo, M. Gester, L. M. Brown, R. Ploessl, and J. N. Chapman, *Physical Review B* **51**, 3596 (1995).
- <sup>167</sup> E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **240**, 599 (1948).
- <sup>168</sup> Y. T. Millev, H. P. Oepen, and J. Kirschner, *Physical Review B* **57**, 5837 (1998).
- <sup>169</sup> K. R. Nikolaev, I. N. Krivorotov, E. D. Dahlberg, V. A. Vasko, S. Urazhdin, R. Loloee, and W. P. Pratt, *Applied Physics Letters* **82**, 4534 (2003).
- <sup>170</sup> M. Cartier, S. Auffret, P. Bayle-Gullemaud, F. Ernult, F. Fettar, and B. Dieny, *Journal of Applied Physics* **91**, 1436 (2002).
- <sup>171</sup> H. W. Zhao, Y. Z. Wu, C. Wo, and Z. Q. Qiu, *Japanese Journal of Applied Physics* **95**, 7300 (2004).
- <sup>172</sup> M. Asano, K. Umeda, and A. Tasaki, *Japanese Journal of Applied Physics* **29**, 1985 (1990).
- <sup>173</sup> D. Y. Wang, N. Nakamine, and Y. Hayashi, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **16**, 2084 (1998).
- <sup>174</sup> T. Nosaka, M. Yoshitake, A. Okamoto, and e. al., *Thin Solid Films* **348**, 8 (1999).
-

- 175 T. Nosaka, M. Yoshitake, A. Okamoto, S. Ogawa, and Y. Nakayama, *Applied Surface Science* **169-170**, 358 (2001).
  - 176 L. Maya, H. Tanaka, and K. Kubota, *Journal of Crystal Growth* **B94**, 567 (1989).
  - 177 L. Maya, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **282**, 203 (1993).
  - 178 Y. Matsumoto and K. Tanaka, *Japanese Journal of Applied Physics* **37**, L.154 (1997).
  - 179 F. Komori, S. Ohno, and K. Nakatsuji, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 8177 (2002).
  - 180 S. Rousset, V. Repain, G. Baudot, H. Ellmer, Y. Garreau, V. Etgens, J. M. Berroir, B. Croset, M. Sotto, P. Zeppenfeld, J. Ferré, J. P. Jamet, C. Chappert, and J. Leoeur, *Materials Science and Engineering* **B96**, 169 (2002).
  - 181 J. A. Allen and J. W. Mitchell, *Disc. Faraday Soc. Heterogeneous Catalysis*, 361 (1950).
  - 182 B. M. W. Trapnell, *Proceedings of the Royal Society* **A218**, 566 (1953).
  - 183 G. G. Tibbetts, *Journal of Chemical Physics* **70**, 3600 (1979).
  - 184 M. H. Mohamed and L. L. Kesmodel, *Surface Science* **185**, L467 (1987).
  - 185 M. Sotto and B. Croset, *Surface Science* **461**, 78 (2000).
  - 186 H. C. Zeng, R. N. S. Sodhi, and K. A. R. Mitchell, *Surface Science* **188**, 599 (1987).
  - 187 F. Leibsle, *Surface Science* **514**, 33 (2002).
  - 188 T. Lederer, D. Arvanitis, M. Tischer, G. Comelli, L. Tröger, and K. Baberschke, *Physical Review B* **48**, 11277 (1993).
  - 189 Q. Dai and A. J. Gellman, *Surface Science* **248**, 86 (1991).
  - 190 Y. Yoshimoto and S. Tsuneyuki, *Surface Science* **514**, 200 (2002).
  - 191 Z. Q. Liu, W. J. Wang, T. M. Wang, S. Chao, and S. K. Zheng, *Thin Solid Films* **325**, 55 (1998).
  - 192 L. Maya, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **11**, 604 (1993).
  - 193 C. Navío, J. Álvarez, R. Miranda, and M. J. Capitán, *Physical Review B* **Enviado** (2007).
  - 194 U. Hahn and W. Weber, *Physical Review B* **53**, 12684 (1996).
-

- 195 C. Navío, M. J. Capitán, J. Álvarez, R. Miranda, and F. Ynduráin, *Applied Physics Letters* **Enviado** (2007).
- 196 T. Maruyama and T. Morishita, *Journal of Applied Physics* **78**, 4104 (1995).
- 197 F. Fendrych, L. Soukup, and L. Jastrabik, *Diamond and Related Materials* **8**, 1715 (1999).
- 198 L. Soukup, M. Sicha, and F. Fendrych, *Surface Coating Technology* **116-119**, 321 (1999).
- 199 K. J. Kim, J. H. Kim, and J. H. Kang, *Journal of Crystal Growth* **222**, 767 (2001).
- 200 D. M. Borsa and D. O. Boerma, *Surface Science* **548**, 95 (2004).
- 201 U. Zachwieja and H. Jacobs, *J. Less-Common Met.* **170**, 185 (1991).
- 202 M. Hansen and K. Anderko, *Constitution of Binary Alloyes* (McGrawHill, New York, 1985).
- 203 S. Terada, H. Tananka, and K. Kubota, *Journal of Crystal Growth* **94**, 567 (1989).
- 204 T. Maruyama and T. Morishita, *Applied Physics Letters* **69** 7, 890 (1996).
- 205 R. Cremer, M. Witthaur, D. Neuschütz, C. Trappe, M. Laurenzis, O. Winkler, and H. Kurz, *Mikrochimical Acta* **133**, 299 (2000).
- 206 J. F. Pierson, *Vacuum* **66**, 59 (2002).
- 207 G. H. Yue, P. X. Yan, J. Z. Liu, M. X. Wang, M. Li, and X. M. Yuan, *Journal of Applied Physics* **98**, 103506 (2005).
- 208 G. H. Yue, P. X. Yan, and Y. Wang, *Journal of Crystal Growth* **274**, 464 (2005).
- 209 Y. Du, A. L. Ji, L. B. Ma, Y. Q. Wang, and Z. X. Cao, *Journal of Crystal Growth* **280**, 490 (2005).
- 210 J. Wang, J. T. Chen, X. M. Yuan, Z. G. Wu, B. B. Miao, and P. X. Yan, *Journal of Crystal Growth* **286**, 407 (2006).
- 211 G. Soto, J. A. Díaz, and W. d. I. Cruz, *Materials Letters* **57**, 4130 (2003).
- 212 J. T. Hoeft, M. Polcik, M. Kittel, R. Terborg, R. L. Toomes, J. H. Kang, and D. P. Woodruff, *Surface Science* **492**, 1 (2001).
- 213 T. E. Wofford, S.M.York, and F.M.Leibslle, *Surface Science* **522**, 47 (2003).
- 214 F. M. Leibslle, *Surface Science* **317**, 309 (1994).
-

- 
- 215 S. M. Diver, J. T. Hoeft, M. Polcik, M. Kittel, R. Terborg, R. L. Toomes, J. H. Kang, and D. P. Woodruff, *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**, L601 (2001).
- 216 S. M. Driver and D. P. Woodruff, *Surface Science* **492**, 11 (2001).
- 217 H. Ellmer, V. Repain, S. Rousset, B. Croset, M. Sotto, and P. Zeppenfeld, *Surface Science* **2001**, 95 (2001).
- 218 O. L. Alerhand, D. Vanderbilt, R. D. Meade, and J. D. Joannopoulos, *Physical Review Letters* **61**, 1974 (1988).
- 219 J. S. Miller and A. J. Epstein, *MRS Bulletin* **November**, 20 (2000).
- 220 M. Kunitake, N. Batina, and K. Itaya, *Langmuir* **11**, 2337 (1995).
- 221 K. Ogaki, N. Batina, M. Kunitake, and K. Itaya, *Journal of Physical Chemistry* **100**, 7185 (1996).
- 222 L. Wan, S. Shundo, J. Inukai, and K. Itaya, *Langmuir* **16**, 2164 (2000).
- 223 T. Ye, Y. He, and E. Borguet, *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 6141 (2006).
- 224 A. Ogunride, K. Hipps, and L. Scudiero, *Langmuir* **22**, 5697 (2006).
- 225 F. Moresco, G. Meyer, and K. Rieder, *Physical Review Letters* **86**, 672 (2001).
- 226 T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamidado, and S. Mashiko, *Journal of Chemical Physics* **115**, 3814 (2001).
- 227 Z. C. Dong, A. Kar, P. Dorozhkin, K. Amemiya, T. Uchihashi, S. Yokoyama, S. Mashiko, and T. Okamoto, *Thin Solid Films* **438-439**, 262 (2003).
- 228 Z. C. Dong, A. S. Trifonov, X. L. Guo, K. Amemiya, S. Yokoyama, T. Kamikado, T. Yamada, S. Mashiko, and T. Okamoto, *Surface Science* **2003**, 237 (2003).
- 229 Z. Dong, X. Guo, A. Trifonov, P. Dorozhkin, K. Miki, K. Kimura, S. Yokoyama, and S. Mashiko, *Physical Review Letters* **92** (2004).
- 230 H. Suzuki, T. Yamada, T. Kamikado, Y. Okuno, and S. Mashiko, *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005).
- 231 T. Kamikado, T. Sekiguchi, S. Yokoyama, Y. Wakayama, and S. Mashiko, *Thin Solid Films* **499**, 329 (2006).
- 232 L. Ramoino, M. v. Arx, S. Schintke, A. Baratoff, H. Güntherodt, and T. Jung, *Chemical Physics Letters* **417**, 22 (2006).
- 233 T. Terui, T. Kamikado, Y. Okuno, H. Suzuki, and S. Mashiko, *Current Applied Physics* **4**, 148 (2004).
-



- 234 Y. Zhou, B. Wang, M. Zhu, and J. Hou, *Chemical Physics Letters* **2005**, 140 (2005).
- 235 L. Scudiero, D. Barlow, and K. W. Hipps, *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 11899 (2000).
- 236 L. Scudiero, D. Barlow, U. Mazur, and K. Hipps, *Journal of the American Chemical Society* **123**, 4073 (2001).
- 237 H. Liu, R. Nishitani, Y. Ie, K. Sudoh, M. Nowicki, T. Yoshinobu, Y. Aso, and H. Iwasaki, *Ultramicroscopy* **785** (2006).
- 238 X. L. Guo, Z. C. Dong, A. S. Trifonov, K. Miki, K. Kimura, and S. Mashiko, *Applied Surface Science* **241**, 28 (2005).
- 239 X. L. Guo, Z. C. dong, A. S. Trifonov, S. Yokoyama, S. Mashiko, and T. Okamoto, *Japanese Journal of Applied Physics* **42**, 6937 (2003).
- 240 M. Barlow and R. Raval, *Surface Science*, 201 (2003).
- 241 F. Nishiyama, T. Yokoyama, T. Kamikado, S. Yokoyama, and S. Mashiko, *Applied Physics Letters* **88**, 253113 (2006).
- 242 F. Buchner, V. Schwald, K. Comanici, H. P. Steinrück, and H. Marbach, *ChemPhysChem* **8**, 241 (2007).
- 243 J. M. Gottfried, K. Flechtner, A. Kretschmann, T. Lukasczyk, and H. P. Steinrück, *Journal of the American Chemical Society* **128**, 5644 (2006).
- 244 W. Auwärter, A. Weber-Bargioni, S. Brink, A. Riemann, A. Schiffrin, M. Ruben, and J. V. Barth, *ChemPhysChem* **8**, 250 (2007).
- 245 J. Giergiel, J. Shen, J. Woltersdorf, A. Kirilyuk, and J. Kirschner, *Physical Review B* **52**, 8528 (1995).
- 246 S.D'Addato, C.Binns, and P.Finetti, *Surface Science* **442**, 74 (1999).
- 247 J. McMurry, *Organic Chemistry* (Brooks/Cole, 2000).



## 9 AGRADECIMIENTOS.

---

Una tesis es un duro, largo e incierto camino que necesita gran cantidad de apoyo profesional y calor humano. Ha llegado por fin el momento de agradecerlo.

Quisiera agradecer en primer lugar al catedrático Rodolfo Miranda la posibilidad de realizar la tesis doctoral y todos sus esfuerzos de gestión que han permitido llevar la tesis (y el contrato) a buen puerto. Gracias por tener siempre la puerta abierta y por transmitir ilusión (tanto a mi como al resto del laboratorio), que a veces tanta falta hace.

A continuación vienen las mil gracias al hombre que ha hecho posible esta tesis: mi director, José María Gallego. A ti te debo prácticamente todo lo que he aprendido en estos cuatro años, tanto de física como de instrumentación. Gracias por estar siempre ahí, tanto en el plano profesional como en el humano. Ese buen carácter, excelente formación académica, eterna disposición a ayudar, mágica facilidad para solucionar cualquier problema y variado gusto musical, han hecho plenamente llevadero el camino.

Un merecido agradecimiento al profesor Dirk Boerma por todas las provechosas discusiones y resultados en torno a los nitruros de hierro.

Julio Camarero, mucho te debo en la parte magnética de la tesis, pero este agradecimiento no sólo va por el plano profesional, sino por tu cercanía, buen talante y ganas siempre de charlar y ayudar.

Doy las gracias también al profesor Félix Ynduráin y al doctor Nikolai Mikuszeit por sus contribuciones teóricas a esta tesis.

Un fuerte agradecimiento al profesor Antonio Echavarren y Paula de Mendoza del ICIQ (Tarragona) por la síntesis de la molécula de porfirina TMP que tantas alegrías nos ha dado.

Compañeros de nuestro Tiremisu: Roberto, Christian, Marta y Jorge, muchas gracias por todo. A ti Roberto, por saber tanto y tener tan buen humor. Christian y Marta, por los buenos ratos que pasamos en el labo cuando estamos juntos. Y a Jorge por haberme ayudado a montar la nueva campana, aunque al final decidieras emprender otro camino laboral.

Resto de compañeros del labo: mil gracias por todos los momentos, por las ganas de ayudar, de reír, de llorar...Pablo, Eduardo, Miguel Ángel, Nikolai, Fabián,

Daniel, Víctor, Jesús y los nuevos Lucas, Evelina, Erika, Sara... sin vosotros no hubiera sido tan divertido. Compañera de nitruros y de promoción, Cristina, gracias por echar siempre una mano y por nuestras charlas.

Por supuesto un caluroso agradecimiento al claustro de profesores del departamento, especialmente a Amadeo y Juan José Hinarejos, cuya cercanía anima cualquier debate y hace que los estudiantes de doctorado nos sintamos, si cabe, más a gusto en este excelente laboratorio.

¡Qué decir de los técnicos...! Ellos son los verdaderos responsables de que todo funcione. Gracias Andrés, José, Santiago, José Luis y Rosa por todos los momentos en los que habéis venido a ayudarme.

No podía olvidarme de los colegas, todos aquellos que durante estos años han “sufrido” la tesis. Gracias Héctor, Mogo, Esther, Rober, Marta, Paquito, Diana, Quique y todos los Telefónicos por estar ahí.

Y por último, quisiera agradecer y dedicar esta tesis a mi familia. Gracias papá, mamá, Tania y Marta por todo vuestro apoyo y cariño. Si soy un hombre feliz sin duda es por vosotros. Y gracias también y un fuerte abrazo a mi familia política que, al fin y al cabo, ya es la mía.

Marta, princesa y compañera de aventuras, gracias por entender las largas horas que he pasado en el laboratorio midiendo (y en casa analizando datos) y apoyarme en esta *cruzada de la ciencia*.

